



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE LANTÁNIDOS MEDIANTE REDUCCIÓN ALCALINA DE
ÁCIDO TÁNICO Y SUS PERSPECTIVAS PARA APLICACIONES EN BIOMEDICINA”**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
M. EN C. PEDRO PERDIGÓN LAGUNES

TUTOR PRINCIPAL:
DR. RAUL HERRERA BECERRA
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. ALFREDO GÓMEZ RODRÍGUEZ
INSTITUTO DE FÍSICA
DR. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco profundamente al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* por su apoyo incondicional para poder realizar mi doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, así como las publicaciones realizadas durante este tiempo y la experiencia internacional que adquirí durante mi estancia en el extranjero. Agradezco a la DGAPA por su apoyo con los proyectos IN108915 y IN103418 que me ayudaron completar este trabajo.

A mi esposa *Anna*, gracias por tu apoyo durante mi doctorado. Sin él, hubiera sido imposible de terminar. Gracias también por ser mi inspiración para ser cada día mejor, mi impulso y ejemplo para lograr metas a largo plazo. Te amo.

A mi mamá *Alma Rosa*, ya que gracias a ti soy quien soy. Te debo mi vida y mi formación, gracias por ser esa voz que cada noche cuando era niño me decía “puedes más”. Mira mamá, si pude más. Hoy resuena esa voz en mí, gracias a ti sé que puedo más.

Gracias a mi asesor y amigo, *Dr. Raúl Herrera Becerra*. Gracias a tu guía y a la libertad que me diste, me permitiste crecer como investigador, al generar mis propias líneas de desarrollo. Gracias por ser comprensivo y un gran apoyo, gracias por guiar mis ideas y ayudarme a hacerlas más grandes. Asimismo, quiero agradecer a mi comité tutor que siempre me apoyó, gracias al *Dr. Alfredo Gómez Rodríguez* y al *Dr. Enrique Geffory Aguilar*.

Gracias a mi amiga y apoyo técnico, *Ing. Cristina Zorrilla Cangas*. Tú me has visto crecer desde que era un estudiante de licenciatura allá en el 2007. Tú me enseñaste y me ayudaste a ser un investigador independiente. Gracias por ser ese apoyo extra que siempre necesité.

Gracias a los integrantes de mi sínodo. Gracias a ustedes mejoré mi trabajo de investigación, han impactado en mi vida en alguna forma y por eso los elegí para que formaran parte de este trabajo: *Dr. José Chávez Carvayar*, *Dr. Leopoldo Adrián González González*, *Dra. Vivechana Agarwal* y *Dr. Luis Alberto Medina Velázquez*.

Asimismo, gracias a todos aquellos que siguen conmigo en este momento de mi vida. Gracias a mis hermanos, *Jimena* y *Rodrigo*, los quiero. Gracias a mi suegra *Anna*, mis cuñados *Antonio*, *Paulina* y *Víctor*, cada uno de ustedes me ha dejado un gran impacto, así como inspiración en mi vida. Gracias por acompañarme ya tantos años.

Gracias a mi amigo *Dr. Jorge A. Ascencio Gutiérrez*. Gracias a ti comencé este camino, ahora comienzo mi verdadero trabajo como investigador. Gracias por recibirme cuando nadie creía en mí por tener formación de Ingeniero. Gracias por ayudarme a crecer y a ser independiente, siempre valoraré tu amistad.

Gracias a todas las personas que conocí durante tantos años en el doctorado. A mis amigos y compañeros de trabajo, *Maricela, Karina, Francisco, Octavio y Carlos*. Cada uno de ustedes me ha enseñado algo en mi vida, gracias por dejarme acompañarlos en su camino y gracias por acompañarme en el mío.

Gracias a mis amigos, por seguir después de tantos años: *Adrián, Mario, Pavel, Carolina, Rodrigo, Cristian, Juan José, Javier, Arturo, Said y César*.

Finalmente agradezco a todos los que me ayudaron a completar este trabajo:

Diego A. Quiterio-Vargas del IF-UNAM y *Francisco M. Ascencio-Aguirre* del IIM-UNAM por su apoyo técnico. *Roberto Hernandez* del IF-UNAM por las imágenes de HRTEM y los análisis EDX, *Antonio Morales y Alejandro Herrera* del IF-UNAM por los patrones de PXRD. *María Cristina Flores* del IF-UNAM por los espectros de luminescencia. A *Ing. Cristina Zorrilla Cangas*, por los espectros Raman y su análisis. *Dr. Antonio Gómez Cortés y Pedro Huidobro Galan* del IF-UNAM por los espectros FTIR y *M. en C. Jorge Barreto Rentería y J. Arturo Martínez* por los estudios de magnetismo realizados en magnetómetro SQUID.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

<u>Tema</u>	<u>Página</u>
Resumen	1
Abstract	3
Introducción	5
Capítulo I: Justificación	9
I.1 Nanociencia y Nanotecnología	
I.1.1 ¿Qué es la Nanociencia?	
I.1.2 ¿Qué es la Nanotecnología?	
I.2 La visión de Richard Feynman	
I.3 Lantánidos	12
I.3.1 Características	
I.3.2 Configuración electrónica	
I.3.3 Propiedades magnéticas y espectroscópicas	14
I.3.4 Propiedades magnéticas de los iones tipo Ln^{3+}	17
I.3.5 Relevancia de los lantánidos como materiales en la tecnología	
I.3.6 Importancia del gadolinio y del europio	19
I.3.7 Lantánidos nanoestructurados	20
I.3.7.1 Superparamagnetismo en Gd	
I.3.7.2 Relevancia	
I.4 Ácido Tánico	24
I.5 Técnicas de caracterización	26
I.5.1 Microscopio electrónico de transmisión con alta resolución	
I.5.2 Difracción de polvos mediante rayos X	28
I.5.3 Espectroscopía Infrarroja y Raman	29
I.5.4 Absorción de radiación ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)	31
I.5.5 Fotoluminiscencia	32
I.5.6 Magnetismo	33

<u>Tema</u>	<u>Página</u>
I.6 Hipótesis, Objetivo y Metas	35
Capítulo II: Metodología y caracterización	37
II.1 Introducción	
II.2 Metodología	
II.2.1 Síntesis de nanopartículas de β -Gadolinio (β -Gd) y Óxido de Gadolinio (Gd_2O_3)	
II.3 Parámetros y metodología de caracterización	39
II.3.1 Microscopía de transmisión de alta resolución (<i>HRTEM</i>) y transformada de Fourier (<i>FFT</i>)	
II.3.2 Difracción de rayos X para polvos (<i>PXRD</i>)	40
II.3.3 Espectroscopía Raman	41
II.3.4 Espectroscopía FITR	
II.3.5 Absorción UV-Vis-NIR	42
II.3.6 Luminiscencia	
II.3.7 Susceptibilidad magnética e histéresis en SQUID	
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS	43
III.1 nanopartículas de β -Gadolinio (β -Gd) y Óxido de Gadolinio (Gd_2O_3)	
III.1.1 Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (<i>HRTEM</i>)	
III.1.1.1 Muestras sintetizadas a pH 5	
III.1.1.2 Muestras sintetizadas a pH 8	
III.1.1.3 Muestras sintetizadas a pH 9 y pH 11	44
III.1.1.4 Distribución de tamaños	48
III.1.2 Difracción de rayos X para polvos (<i>PXRD</i>)	51
III.1.3 Espectroscopia Raman e Infrarrojo con transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	54
III.1.4 Espectroscopía de absorción <i>UV-Vis-NIR</i>	60

<u>Tema</u>	<u>Página</u>
III.2 Nanopartículas de Óxido de Gadolinio dopadas con Europio y Nanopartículas de Óxido de Europio.	63
III.2.1 Microscopía <i>HRTEM</i>	64
III.2.2 Espectroscopia Raman	65
III.2.3 Luminiscencia	66
II.2.4 Susceptibilidad magnética	67
II.2.5 Histéresis en 2 K	69
 CAPÍTULO IV: RESUMEN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES, PERSPECTIVAS Y PUBLICACIONES	 71
IV.1 Resumen de resultados	
IV.2 Conclusión	74
IV.3 Perspectivas de aplicación	
IV.4 Publicaciones	75
 REFERENCIAS	 77
 Anexos: Artículos publicados	 85
A: Pedro Perdigon-Lagunes, Octavio Estevez, Cristina Zorrilla Cangas and Raul Herrera-Becerra, <u>Gd – Gd₂O₃ multimodal nanoparticles as labeling agents</u> , <i>MRS Adv.</i> 3(14), 761-766 (2018)	
B: Pedro Perdigon-Lagunes, Octavio Estevez, Cristina Zorrilla, Alfredo Gomez and Raul Herrera-Becerra, <u>Alkaline tannin assisted synthesis of β-Gd and Gd₂O₃ nanoparticles at room temperature</u> , <i>Appl. Phys. A</i> 124, 565 (2018)	
C: Pedro Perdigon-Lagunes, Octavio Estevez, Cristina Zorrilla, Jorge A. Ascencio and Raul Herrera-Becerra, <u>Structural and electronic characterization through spectroscopy analysis of Gd – Gd₂O₃ nanoparticles</u> , <i>J. Nanosci. Nanotech</i> (aceptado)	



ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

	<u>Página</u>
Figura I.1 comparativa de escala de tamaños respecto a objetos “comunes”	10
Figura I.2 Gráfica demostrativa sobre el impacto socio–económico de la nanotecnología	11
Figura I.3. Tabla periódica de los elementos con ejemplos de aplicación	13
Figura I.4. Representación gráfica de orbitales atómicos	15
Tabla I.1: Ejemplo de llenado electrónico para poder calcular las propiedades bases espectroscópicas de un ion lantánido	16
Figura I.5. Representación gráfica del mecanismo de hipertermia magnética	21
Figura I.6. Espectro de absorción del Si	22
Figura I.7. Cuadro de eficiencia de celdas solares a través del tiempo	23
<i>Tabla I.1: Resumen de características del ácido tánico</i>	24
Figura I.8: Diagrama del proceso de oxidación de ácido tánico	24
Figura I.9: Estructura bidimensional y tridimensional del ácido tánico	25
Figura I.10: Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra	26
Figura I.11 Microscopio JEOL JEM-2010F FasTem a 200 keV en IFUNAM	27
Figura I.12 Representación gráfica de las difracciones de Bragg	28
Figura I.13 PXRD D8 Advance Bruker AXS con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ de Fuente de cobre . Localizado en el IFUNAM	29
Figura I.14 dispositivo Thermo Scientific DXR Raman Microscope, con longitud de onda de 633 nm, localizado en el IFUNAM	30
Figura I.15 Dispositivo Evolution 201 UV-Visible con espectro de 1000 nm a 190 nm localizado en el IFUNAM.	31
Figura I.16 Perkin Elmer con una excitación variable, en este trabajo se usó una excitación de 290 nm	32
Figura I.17 Anillo superconductor de un dispositivo SQUID usado como magnetómetro	33
Figura I.18 dispositivo SQUID MPMS3, con un campo máximo de 2T, y con un rango de temperatura de 2 a 430 K, localizado en el IFUNAM	34
Figura II.1 Gráfico sobre el proceso de síntesis de reducción asistida con ácido tánico a temperatura ambiente	38

	<u>Página</u>
Figura II.2: Ejemplo de nanopartícula de β -Gd con estructura en alta resolución	39
Figura II.3: Ejemplo de FFT/difractograma virtual de nanopartícula de β -Gd mostrada en Figura II.2	40
Figura II.4: Ejemplo de FFT/difractograma virtual de nanopartícula de β -Gd mostrada en Figura II.2. con análisis cristalográfico	41
Figura III.1. Nanopartículas de Gd_2O_3 sintetizadas en pH 5	44
Figura III.2 Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 sintetizadas en pH 8	45
Figura III.3. Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 sintetizadas en pH 9	46
Figura III.4. Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 sintetizadas en pH 11	47
Figura III.5. Distribución del tamaño para las nanopartículas de Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 sintetizadas a diferentes pH	49
Figura III.6: Gráfica de tendencias de tamaño contra pH	50
Figura III.7: Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 XRD	52
Tabla III.1: análisis de vibración de espectroscopia Raman	55
Figura III.8: espectro Raman de las nanopartículas de Gd - Gd_2O_3	57
Figura III.9: Espectro <i>FTIR</i> de las nanopartículas de Gd - Gd_2O_3	59
Figura III.10: (a) espectro de absorbancia de las nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 y cálculo de E_p usando $\alpha^{1/2}$ vs $h\nu$	62
Figura III.11: Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 son rodeadas por una matriz de ácido tánico	64
Figura III.12: Espectros Raman de nanopartículas de lantánidos (Gd y Eu)	65
Figura III.13: Espectros de luminiscencia de nanopartículas de lantánidos (Gd y Eu)	66
Figura III.14: Estudios tipo ZFC – FC	68
Figura III.15: Estudios de histéresis a 2 K	69

GLOSARIO:1

nm: nanómetro, diezmillonésima parte de un metro

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

HRTEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

EDX: Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva

FTIR: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

UV-Vis-NIR: Ultravioleta – Visible – Infrarrojo cercano

ZFC – FC: Enfriamiento en campo magnético cero y enfriamiento en campo magnético.

MRI: Imagen por resonancia magnética

CT: Tomografía computarizada

PET: Tomografía por emisión de positrones

SPECT: Tomografía computarizada de emisión monofotónica

Gd: Gadolinio

Eu: Europio

MW: Peso molecular

mM: Milimolar

pH: Potencial Hidrógeno

E_g: Brecha de banda de energía permitida o Gap en inglés

E_ρ: Energía de fonón

h: Constante de Planck

Oe: Ørsted, unidad magnética usada para campos aplicados sobre un sistema.

Gd@Eu: Nanopartícula de Gd y Eu dopada al 5% con estructura no correspondiente al dopaje tradicional, cuya abreviatura es Gd₂O₃:Eu

GdEu: Nanopartícula aleada formada por 50% Gd y 50% Eu

K: Kelvin, temperatura absoluta

emu: Unidad que indica que tanto se magnetizó el material

FM: Ferromagnético

AFM: Antiferromagnético

PM: Paramagnético

RESUMEN

En este trabajo, fueron sintetizadas nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 por medio de reducción asistida con ácido tánico empleando una reacción sónico-química a temperatura ambiente. Se realizó una caracterización estructural profunda utilizando diversas técnicas como microscopía de alta resolución (*HRTEM*), espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (*EDX*) y difracción de rayos X para polvos (*PXRD*), para identificar las fases cristalinas presentadas en las nanopartículas. Estudios complementarios de espectroscopías Raman e infrarrojas (*FTIR*) permitieron identificar las vibraciones características que corresponden a la estructura cristalina y a las moléculas unidas en la superficie. Los resultados obtenidos están relacionados con los mecanismos de autoensamblaje. Como complemento, los datos de absorbancia de luz UV-Visible-Infrarrojo Cercano (*UV-Vis-NIR*) fueron usados para determinar algunas propiedades electrónicas, como la estructura de la banda.

Los resultados más frecuentes mostraron nanopartículas híbridas de Gd combinadas con Eu en diferentes proporciones. Se encontraron nanopartículas con un tamaño medio de 5 nm, cubiertas con una capa carbonosa. Además, por medio de estudios de fluorescencia se localizaron diferentes emisiones luminiscentes dependientes de la concentración de Eu. Se analizó la susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura. Esto fue realizado mediante mediciones de magnetización contra a la temperatura registrada en condiciones de campo cero (*ZFC*) y enfriamiento en campo (*FC*), donde se localizó una transición de fase antiferromagnética a ferromagnética en muestras con Gd_2O_3 . Asimismo, fueron analizados ciclos de histéresis registrados a un campo magnético a 100 Oe y a una temperatura de 2 K mostraron una magnetización relevante sin magnetización remanente, lo cual dio indicios de superparamagnetismo.

Se concluyó que es posible sintetizar nanopartículas basadas en lantánidos sin quemar las muestras, manteniendo la nanoestructura y propiedades de tamaño. A partir de los resultados y conclusiones se comentaron futuras perspectivas del uso de este tipo de nanopartículas para aplicaciones en biosensores o teranóstica.



ABSTRACT

In this work, β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles were synthesized by reduction assisted with tannic acid using a sonic-chemical reaction at room temperature. Deep structural characterization was carried out using various techniques such as high-resolution microscopy (*HRTEM*), energy dispersive X-ray spectroscopy (*EDX*) and powder X-ray diffraction (*PXRD*), to identify the crystalline phases presented in the nanoparticles. Complementary studies of Raman and infrared spectroscopies allowed to identify the characteristic vibrations that correspond to the crystalline structure and to the molecules bound on the surface. The results obtained were related to the self-assembly mechanisms. As a complement, the absorbance data of UV-Visible-Near Infrared light (*UV-Vis-NIR*) was used to determine some electronic properties, such as the structure of the band.

The most frequent results showed hybrid Gd nanoparticles combined with Eu in different proportions. Nanoparticles with an average size of 5 nm were found, covered with a carbonaceous layer. In addition, different luminescent emissions dependent on Eu concentration were located through fluorescence studies. The temperature-dependent magnetic susceptibility was analyzed. This was done by means of magnetization measurements against the recorded temperature under zero field conditions (*ZFC*) and field cooling (*FC*), where an antiferromagnetic to ferromagnetic phase transition was found in samples with Gd_2O_3 . Likewise, hysteresis cycles recorded inside a magnetic field of 100 Oe and at a temperature of 2 K were analyzed, showing a relevant magnetization without remnant magnetization, which suggested the presence of superparamagnetic behavior.

It was concluded that it is possible to synthesize nanoparticles based on lanthanides without burning the samples, maintaining the nanostructure and size properties. Based on the results and conclusions, future perspectives of the use of this type of nanoparticles were discussed for applications in biosensors or theranostics.



INTRODUCCIÓN

Los lantánidos son elementos que están revolucionando diferentes aspectos de nuestra vida cotidiana, se encuentran presentes en diferentes aplicaciones, como teléfonos inteligentes y audífonos en forma de piezas de componentes electrónicos, materiales catalíticos, antenas, imanes y otras aplicaciones ¹⁻⁵. Sin embargo, uno de los usos más importantes de los lantánidos está presente en la medicina en el campo de la imagenología, en específico en “teranóstica” ⁶⁻⁸, el cual es un acrónimo generado al fusionar las palabras terapia y diagnóstico en inglés (Therapy-diagnostic: *Theranostics*) ⁹⁻¹¹. Por ejemplo, en la obtención de imágenes médicas por medio de Resonancia Magnética (*MRI* por sus siglas en inglés *Magnetic Resonance Imaging*) se ha logrado aumentar su sensibilidad gracias al uso de los agentes de contraste magnético basados en Gadolinio (Gd) ^{2,12,13}. Esto puede conducir al desarrollo de tratamientos personalizados y al seguimiento del progreso de cada paciente que tiene acceso a estas técnicas.

Sin embargo, estos materiales presentan algunas desventajas para su uso, por ejemplo, el costo de los materiales y su procesamiento, además de restrictivo y su suministro ha disminuido ^{14,15}. Otra desventaja es que los lantánidos son elementos que no pertenecen al cuerpo humano, por lo tanto, cuando el Gd se usa como agente de contraste debe ser envuelto en quelantes ¹ ¹⁶⁻¹⁸. Estas moléculas orgánicas enjaulan los iones Gd^{3+} , protegiéndolos y mejora su biodistribución en el paciente ¹⁹⁻²². Aunque los iones Gd^{3+} están protegidos, ha habido algunos casos en que los quelantes liberan iones en el torrente sanguíneo, los iones Gd^{3+} afectaron al riñón ^{23,24}, debido a su alta reactividad. Una posible solución a este problema es reemplazar los iones con pequeñas nanopartículas de óxidos menos reactivas ^{13,25}.

Estas nanopartículas de lantánidos podrían ser más estables que los iones de elementos de tierras raras y podrían proporcionar otras propiedades fisicoquímicas como superparamagnetismo ², transporte de energía y conversión *up-down* ³ ^{3,4,12,25,26}.

1: Quelante: Capa protectora, normalmente formada de compuestos orgánicos utilizada para recubrir sustancias potencialmente peligrosas o reactivas para poder ser empleadas en diversas aplicaciones médicas.

2: Superparamagnetismo: Régimen magnético solamente presentado en materiales nanoestructurados. Cuando se reduce el tamaño de un material con comportamiento ferromagnético se obliga a los espines del material a precesar al unísono, generando una onda de espines coherentes al sobrepasar una temperatura crítica conocida como temperatura de bloqueo. Esta temperatura depende del tipo material. Esto puede ser usado para generar un calentamiento provocado por una onda electromagnética que genere resonancia en el material, al liberar la energía de excitación se genera calor, esto es explicado por dos mecanismos: relajamiento de Néel y pérdidas dipolar-dipolar ²⁷.

3: Conversión *up-down*: Es normalmente clasificado como el estado de excitación de absorción o de transferencia energética entre los estados de los iones de los lantánidos. En este caso es posible generar emisiones coherentes al convertir fotones de menor a mayor energía o viceversa ³.

Aunque se ha encontrado algo de toxicidad ²⁸, es posible cubrirla con una molécula protectora con lo que se podrá aumentar su biocompatibilidad ²⁹, esto podría conducir a tratamientos basados en nanopartículas magnéticas ^{12,25}. Otra ventaja adicional respecto a las nanopartículas basadas en lantánidos es que podrían combinar técnicas de imagen debido a sus propiedades físicas y químicas. Algunas de las posibles combinaciones podrían ser resonancia magnética con endoscopia, tomografía computarizada (CT) con tomografía por emisión de positrones (PET), tomografía computarizada con resonancia magnética y endoscopia con CT. Lo cual ayudaría a proporcionar un mejor diagnóstico, esto es debido al incremento de la sensibilidad de detección debido a agentes de contraste. Otro aspecto interesante del uso de este tipo de materiales es realizar procedimientos médicos *in situ*, debido a sus posibles aplicaciones en hipertermia ⁵ y fototerapia ^{2,3}. Como consecuencia, se proyecta la posibilidad de detectar y actuar durante el mismo procedimiento, aumentando la tasa de supervivencia de los pacientes.

Otra área de interés en la que los lantánidos son materiales relevantes es en energías renovables, donde este tipo de materiales se emplean en dispositivos como aerogeneradores como transductores más eficientes que pueden aumentar la conversión eléctrica ^{30,31} o se pueden generar imanes más pequeños y más potentes como materiales compuestos para evitar las pérdidas mecánicas ^{5,32}. En los materiales de conversión *up-down* para energía solar, como “bombas o sumadores de fotones” para convertir la radiación del cercano infrarrojo (NIR) en emisiones visibles o incluso UV que las celdas solares pueden explotar para la generación eléctrica, incrementando su eficiencia con la ventaja adicional de minimizar su tamaño como consecuencia de la absorción más eficiente del espectro electromagnético ³³⁻³⁷. Por lo tanto, es necesario analizar el potencial de las nanopartículas de estos elementos para sus usos en la vida cotidiana.

Un desafío crucial es generar pequeñas nanopartículas basadas en Gd de bajo costo con posibles aplicaciones en teranóstica ⁴. Hoy en día las nanopartículas de Gd₂O₃ se fabrican con un proceso químico en medios alcalinos, luego los polvos se queman para eliminar los residuos y reorganizar la estructura cristalina ^{1,38-42}. En otros casos, se aplica presión alta para mejorar la estructura ⁴³ o incremento de temperatura ^{44,45}.

4: Teranóstica: Acrónimo de *Therapy – Diagnostics*. Es definido como la unión sinérgica entre la detección y terapia, con lo que se busca realizar tratamientos selectivos, dirigidos y específicos. Con lo cual se busca afectar en menor proporción al paciente y se busca una mayor exactitud para no afectar las partes sanas del paciente.

5: Hipertermia: Incremento exacerbado de la temperatura corporal, este recurso puede ser inducido artificialmente con fines terapéuticos ⁴⁶.

En este trabajo se analizaron nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 sintetizadas en reducción alcalina asistida por ácido tánico a temperatura ambiente. Este método se ha utilizado para sintetizar otros materiales y ha demostrado su eficacia ^{47,48}. La estructura similar a la cristalina se estudió con técnicas de caracterización como lo son *HRTEM*, *PXRD*, *FTIR* y Raman.

Se mostró la formación de nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 y se encontró una tendencia de síntesis entre el pH y las fases dominantes encontradas, así como la generación de nanopartículas híbridas basadas en óxido de lantánidos para tecnologías emergentes con propiedades interesantes para aplicaciones tecnológicas.

En el capítulo I se abordan temas relevantes introductorios a la Nanociencia y Nanotecnología, para después hablar sobre los lantánidos, su relevancia tecnológica y económica derivado de sus aplicaciones. Asimismo, se presenta un breve repaso de las técnicas de caracterización empleadas durante el proceso de investigación. De entre las técnicas seleccionadas se encuentran microscopía, espectroscopía y medición de propiedades ópticas y magnéticas. Para terminar, se mencionan perspectivas de su uso y posibles investigaciones derivadas del presente trabajo.

En el capítulo II se muestra la metodología y el proceso de síntesis.

En el capítulo III se presenta el trabajo experimental desarrollado y se muestra el análisis realizado sobre los resultados. La primera parte describe el proceso de obtención de diferentes nanopartículas basadas solamente en Gd y sus óxidos, su análisis y estudios mediante diferentes técnicas. En la segunda parte se muestra el proceso de generación de nanopartículas híbridas y las diferencias que se propiciaron en sus propiedades estructurales, ópticas y magnéticas.

Finalmente, en el capítulo IV se centra en un resumen de los resultados encontrados, la conclusión, así como las perspectivas para futuros trabajos. Al final de la tesis se enlistan las referencias utilizadas.

De este trabajo se publicaron tres artículos relevantes en el área de ciencia de materiales. En el primero se inspecciona la posibilidad de generar nanopartículas de lantánidos por el método de reducción asistida con ácido tánico. El segundo, habla sobre las características electrónicas y espectroscópicas de este tipo de nanopartículas. El tercero, habla principalmente de nanopartículas de Gd, Eu así como combinaciones entre ellas, así como sus características ópticas y magnéticas.



CAPÍTULO I: JUSTIFICACIÓN

I.1 Nanociencia y nanotecnología

I.1.1 ¿Qué es la Nanociencia?

Es la disciplina que estudia a la estructura de la materia cuando se encuentra en el diminuto rango de los nanómetros (<100nm), donde las propiedades cambian con respecto al estado macroscópico de la materia. Esta ciencia se encarga del estudio de estructuras y materiales en el rango de nanómetros ⁴⁹.

I.1.2 ¿Qué es la Nanotecnología?

Ingeniería funcional de sistemas a escala molecular. Se refiere a la habilidad de construir dispositivos de gran impacto económico y social. Existen dos visiones de construcción “desde el fondo hacia arriba” (bottom – up) o “desde arriba hacia abajo” (top – down) ⁵⁰.

Esto es debido a que la nanotecnología es un área de la ciencia - tecnología interdisciplinaria que involucra a diferentes áreas como física, química, biología, ciencia de materiales, ingeniería, medicina, biotecnología. Como tal, las aplicaciones generadas a partir de los conocimientos obtenidos en la Nanociencia serán conocidos como nanotecnología. Estas tendrán impacto en diversas áreas como lo son energía, medicina, ecología, almacenamiento de información, poder de cómputo, por mencionar algunos ejemplos. En la Figura I.1 se observa una escala de los materiales que son trabajados en la nanotecnología.

I.2 La visión de Richard Feynman

Uno de los más fervientes creyentes de este tipo de disciplinas fue el Dr. Richard Feynman quien en una de sus conferencias más conocidas: “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” dada a la sociedad americana de física (APS por sus siglas en inglés) en diciembre de 1959 en Pasadena, California, E.E. U.U. toca el tema de la miniaturización de la tecnología y aborda las inmensas posibilidades ⁵⁰.

Uno de los fragmentos más interesantes sobre la plástica es la visión que él tuvo al reconocer lo siguiente:

“...It is a staggeringly small world that is below. In the year 2000, when they look back at this age, they will wonder why it was not until the year 1960 that anybody began seriously to move in this direction...” (“... Es asombroso el mundo de lo pequeño que se encuentra por debajo. En el año 2000 cuando se realice una remembranza sobre estos años, la gente del futuro se preguntará por qué no se investigó seriamente sobre este tema antes del año 1960...”)

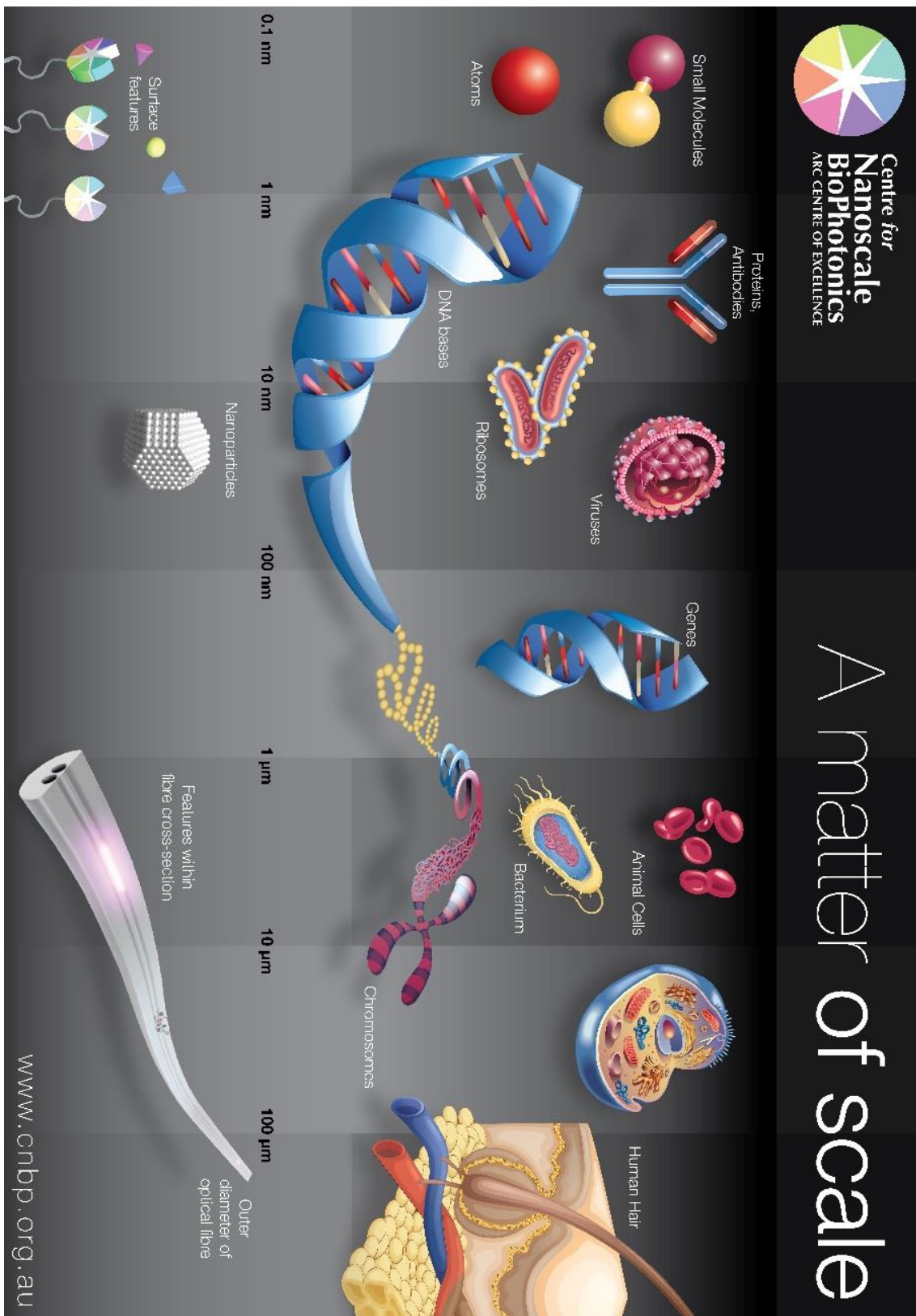


Figura I.1 Imagen comparativa de escala de tamaños respecto a objetos “comunes” ⁵¹. En esta imagen se puede observar claramente que la nanotecnología puede afectar directamente a las células, virus o incluso a material genético.

Actualmente, tenemos computadoras más veloces y compactas de lo que las personas de 1960 jamás pudieron imaginar, mandamos objetos al espacio, podemos tener toda la información del mundo en la palma de la mano (internet), podemos tener instantáneamente una respuesta (celulares), podemos visitar mundos creados en la imaginación de los programadores (videojuegos), podemos observar el interior del cuerpo humano sin dañarlo (imagenología), combatimos enfermedades desde el interior del cuerpo humano (terapia molecular), todo esto se basa en la miniaturización de la ciencia y la tecnología, y adicionalmente nos muestra que el Dr. Richard Feynman tenía una visión enorme hacia el futuro que debía de seguir la ciencia aplicada.

Gracias a estos avances, se han desarrollado nichos de un mercado creciente a nivel internacional. En uno de los estudios más reciente sobre el mercado de la Nanotecnología ⁵², se expresa la gran expectativa económica que se está mostrando en los mercados. El mercado global de la nanotecnología ascendió en el 2016 hasta los \$39.2 mil millones de dólares, mientras que el de los nanomateriales \$32.5 mil millones de dólares y el de los nanodispositivos \$56.5 millones de dólares, sin embargo se espera un crecimiento del 18.2% anual, lo que dará como estimado en el 2021 un crecimiento aproximado a \$90.5 mil millones de dólares para nanotecnología, mientras que el de los nanomateriales \$77.3 mil millones de dólares y el de los nanodispositivos \$195.9 millones de dólares. Esto se puede observar gráficamente en la Figura I.2

SUMMARY FIGURE
GLOBAL NANOTECHNOLOGY MARKET, BY TECHNOLOGY TYPE, 2015-2021
(\$ MILLIONS)

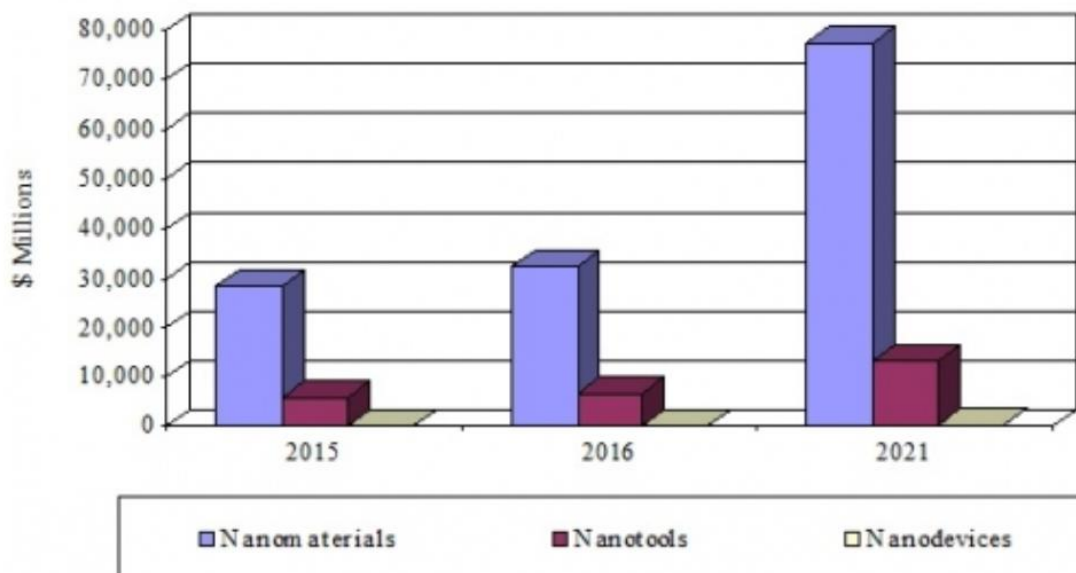


Figura I.2 Gráfica demostrativa sobre el impacto socio-económico de la nanotecnología ⁵². En esta se observa claramente la demanda del mercado sobre este tipo de materiales y tecnologías, lo cual se puede interpretar como un nicho de mercado relevante para dirigir la investigación y poder captar capital de inversión.

El estudio demuestra el impacto socio-económico que esta área de la ciencia-tecnología y los próximos impactos que tendrá sobre la sociedad. Por lo tanto, es de vital importancia involucrarse para generar un desarrollo tecnológico que se vea reflejado en beneficio de la sociedad mexicana.

I.3 Lantánidos

Los lantánidos son parte de los elementos conocidos como Tierras Raras o metales de Tierras Raras. Estos son definidos por la unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) como al conjunto de diecisiete elementos de la tabla periódica donde se incluyen los quince lantánidos más el Escandio (Sc) y el Itrio (Y) ⁵³ (Figura I.3).

Los elementos pertenecientes a las Tierras Raras, con excepción del elemento radiactivo Prometeo (Pm), son relativamente abundantes en la corteza terrestre, siendo el Cerio (Ce) el 25° elemento más abundante de la corteza terrestre. Sin embargo, debido a sus propiedades geo-químicas, las Tierras Raras son elementos típicamente dispersos y no se encuentran en grandes concentraciones minerales, por lo que existen pocos depósitos explotables ⁵⁴.

I.3.1 Características

Son elementos de la tabla periódica que exhiben características especiales en su química que los diferencian de los demás metales del bloque **d** de la tabla periódica ⁵⁵:

- ★ Existe una amplia variedad de números de coordinación (generalmente 6–12, pero son conocidos también los números 2,3 y 4).
- ★ Las geometrías de coordinación son determinadas por los factores estéricos de los materiales ligados en lugar de los efectos de campo cristalino.
- ★ Los orbitales *4f* en iones del tipo Ln^{3+} no participan directamente en el enlace químico ya que se encuentran apantallados por los orbitales $6s^2$ y $5d^{10}$, lo que provoca que sus propiedades magnéticas y espectroscópicas no sean influenciadas por el ligando.

Pequeños campos cristalinos son desplegados en un espectro electrónico delgado en comparación con los metales del bloque **d** de la tabla periódica.

I.3.2 Configuración electrónica

Los lantánidos son caracterizados por tener parcialmente llenos sus orbitales *4f*. En el lantano, la subcapa *5d* es más baja en energía que la capa *4f*, por lo que el lantano tiene una configuración electrónica de $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$, pero al añadir más protones al núcleo los orbitales *4f* se contraen rápidamente provocando que sean más estables que los *5d* (haciendo que los orbitales *4f* penetren más en el “núcleo de Xe”, provocando que haya un decrecimiento en el radio atómico conocido como «contracción lantánida»).

The Periodic Table of the Elements, in Pictures

Periods	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18							
1	H Hydrogen Sun and Stars	Li Lithium Batteries	Be Beryllium Emeralds	B Boron Sports Equipment	C Carbon Basis of Life's Molecules	N Nitrogen Protein	O Oxygen Air	F Fluorine Toothpaste	Ne Neon Advertising Signs	He Helium Balloons															
2	Alkali Earth Metals Group 1	Na Sodium Salt	Mg Magnesium Chlorophyll	Ca Calcium Shells and Bones	K Potassium Fruits and Vegetables	Sc Scandium Bicycles	Ti Titanium Aerospace	V Vanadium Stainless Steel	Cr Chromium Stainless Steel	Mn Manganese Earthmovers	Fe Iron Steel Structures	Co Cobalt Magnets	Ni Nickel Coins	Cu Copper Electric Wires	Zn Zinc Brass Instruments	Ga Gallium Light-Emitting Diodes (LEDs)	Ge Germanium Semiconductor Electronics	As Arsenic Poison	Se Selenium Copiers	Br Bromine Photography Film	Kr Krypton Flashlights	Xe Xenon High-Intensity Lamps	Rn Radon Surgeal Implants		
3	Alkali Earth Metals Group 2	K Rubidium Global Navigation	Sr Strontium Fireworks	Rb Rubidium Global Navigation	Cs Cesium Atomic Clocks	Ba Barium X-Ray Diagnosis	Ra Radium Luminescent Watches	Fr Francium Laser Atoms Traps																	
4	Alkali Earth Metals Group 2	Li Lithium Batteries	Be Beryllium Emeralds	B Boron Sports Equipment	C Carbon Basis of Life's Molecules	N Nitrogen Protein	O Oxygen Air	F Fluorine Toothpaste	Ne Neon Advertising Signs	He Helium Balloons															
5	Alkali Earth Metals Group 2	Na Sodium Salt	Mg Magnesium Chlorophyll	Ca Calcium Shells and Bones	K Potassium Fruits and Vegetables	Sc Scandium Bicycles	Ti Titanium Aerospace	V Vanadium Stainless Steel	Cr Chromium Stainless Steel	Mn Manganese Earthmovers	Fe Iron Steel Structures	Co Cobalt Magnets	Ni Nickel Coins	Cu Copper Electric Wires	Zn Zinc Brass Instruments	Ga Gallium Light-Emitting Diodes (LEDs)	Ge Germanium Semiconductor Electronics	As Arsenic Poison	Se Selenium Copiers	Br Bromine Photography Film	Kr Krypton Flashlights	Xe Xenon High-Intensity Lamps	Rn Radon Surgeal Implants		
6	Alkali Earth Metals Group 2	K Rubidium Global Navigation	Sr Strontium Fireworks	Rb Rubidium Global Navigation	Cs Cesium Atomic Clocks	Ba Barium X-Ray Diagnosis	Ra Radium Luminescent Watches	Fr Francium Laser Atoms Traps																	
7	Alkali Earth Metals Group 2	Li Lithium Batteries	Be Beryllium Emeralds	B Boron Sports Equipment	C Carbon Basis of Life's Molecules	N Nitrogen Protein	O Oxygen Air	F Fluorine Toothpaste	Ne Neon Advertising Signs	He Helium Balloons															
8	Alkali Earth Metals Group 2	Na Sodium Salt	Mg Magnesium Chlorophyll	Ca Calcium Shells and Bones	K Potassium Fruits and Vegetables	Sc Scandium Bicycles	Ti Titanium Aerospace	V Vanadium Stainless Steel	Cr Chromium Stainless Steel	Mn Manganese Earthmovers	Fe Iron Steel Structures	Co Cobalt Magnets	Ni Nickel Coins	Cu Copper Electric Wires	Zn Zinc Brass Instruments	Ga Gallium Light-Emitting Diodes (LEDs)	Ge Germanium Semiconductor Electronics	As Arsenic Poison	Se Selenium Copiers	Br Bromine Photography Film	Kr Krypton Flashlights	Xe Xenon High-Intensity Lamps	Rn Radon Surgeal Implants		

Figura I.3. Tabla periódica de los elementos con ejemplos de aplicación. Las tierras raras están marcadas en rojo ⁵⁶.

Por lo tanto, el Ce tiene una configuración electrónica de [Xe] $4f^15d^16s^2$ cuya tendencia continua con el Pr [Xe] $4f^36s^2$ y sigue para los metales Nd-Eu, todos teniendo una configuración electrónica [Xe] $4f^n6s^2$ ($n=4-7$). Después del Europio, la estabilidad de la capa semillena f es tal que el siguiente electrón es colocado en el orbital $5d$, comenzando con Gd [Xe] $4f^75d^16s^2$. En el terbio el patrón anterior es retomado teniendo una configuración [Xe] $4f^96s^2$, conservándose hasta el lterbio con una configuración [Xe] $4f^{10}6s^2$ ($n=10-14$). Lutecio, el último lantánido su subcapa f se encuentra llena, por lo tanto, su configuración electrónica se puede predecir como [Xe] $4f^{14}5d^16s^2$. Una representación gráfica de los orbitales f se muestra en la Figura I.4.

La diferencia principal entre las diferentes especies iónicas es el número de electrones $4f$ compactados en la capa interna, con un radio de aproximadamente 0.3 \AA , lo que provoca que en los metales la capa $4f$ mantenga sus propiedades atómicas⁵⁷. Esto solamente se presenta en este grupo de elementos de la tabla periódica. Estos átomos tienen un estado base degenerado correspondiente a $(2J+1)$. La influencia de estados de más alta energía es negada. Por lo tanto, es necesario considerar la influencia de estados de alta energía del multiplete **L-S**, lo que a su vez provoca que los niveles energéticos del multiplete se encuentren divididos por la interacción espín-órbita.

I.3.3 Propiedades magnéticas y espectroscópicas

Dichas propiedades pueden ser representadas por medio del esquema de acoplamiento de Russell-Saunders⁵⁸, en el cual los espines electrónicos son conectados por separado del acoplamiento de momento angular orbital de los electrones. El estado base de un ion lantánido no es afectado por los ligantes por lo que los efectos de campo cristalino son débiles debido al apantallamiento de los electrones $4f$, esto es generado por los orbitales $6s$ y $5d$. Los espines individuales de los electrones están acoplados juntos (vectorialmente) para generar el número cuántico de espín del ión (S), mientras que el momento angular orbital (l) individual se encuentra acoplado de manera similar.

Para un electrón en la capa f , con número azimutal $l = 3$, su número cuántico magnético m_l podrá tomar 7 valores que van desde +3 hasta -3. La suma vectorial de todos los momentos magnéticos para electrones tipo f genera el número cuántico total L . Entre S y L existe un débil acoplamiento de espín-órbita. La adición vectorial de S y L los vectores resultan en el número cuántico J . Los valores que puede tomar J son $(L+S)$, $(L+S)-1$, ..., $(L-S)$.

Orbitales Atómicos

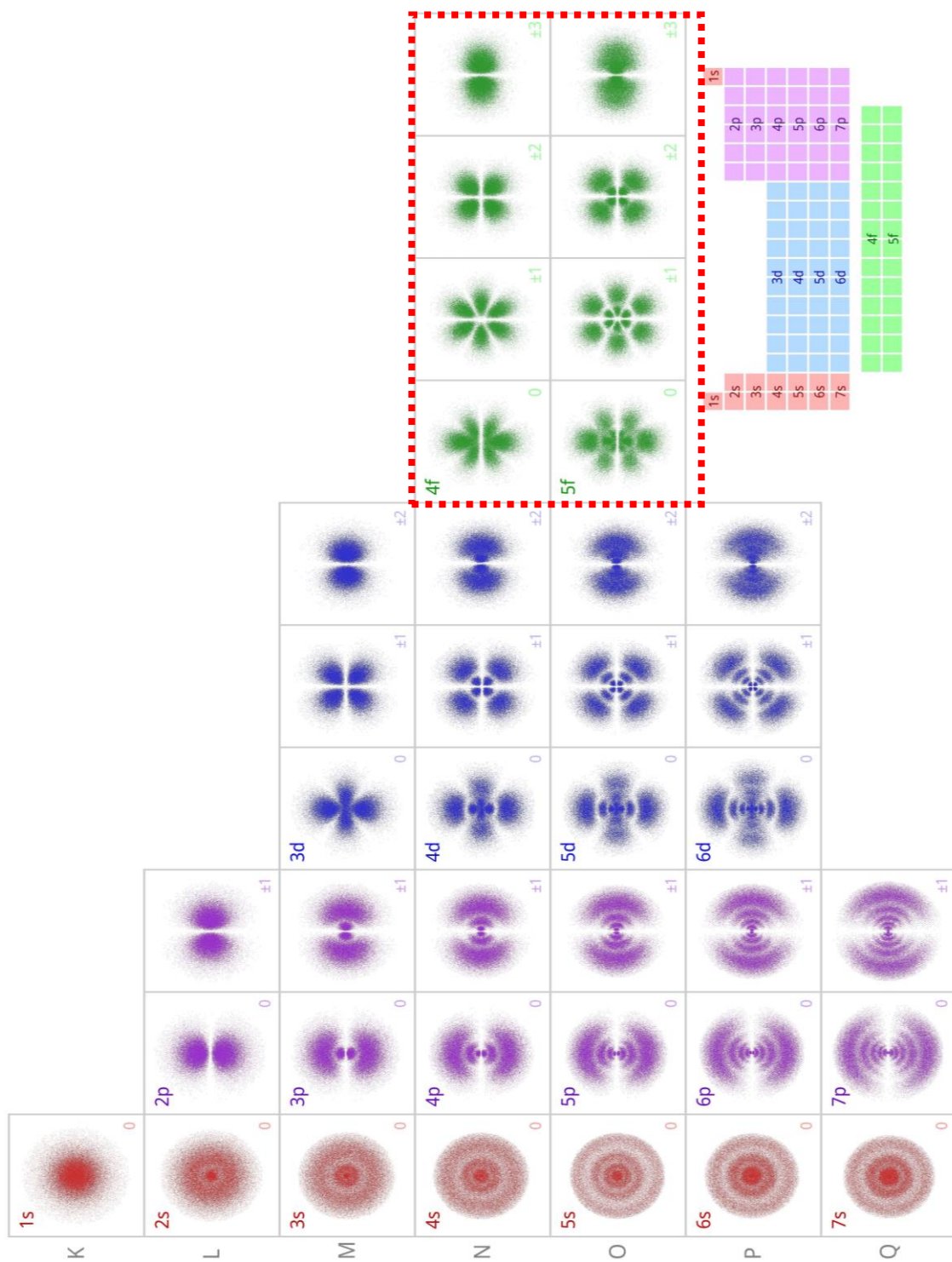


Figura I.4. Representación gráfica de orbitales atómicos, en rojo se remarcan los orbitales tipo f ⁵⁶. Como se puede observar, los orbitales tipo f presentan geometrías diferentes a los demás y se encuentran más compactos que el resto de los orbitales. Estos orbitales normalmente no se encuentran expuestos, por lo que habitualmente no forman enlaces moleculares.

El número de estados electrónicos posibles pueden ser determinados mediante las reglas de Hund en el siguiente orden:

- 1) La multiplicidad de espín ($2S+1$) debe de ser la más alta posible.
- 2) Si existe más de un término con la misma multiplicidad de espín, el término con el mayor valor de L será el estado base.

Para una capa que no ha sido llenada a la mitad, el estado base J toma el valor mínimo posible. Para una capa que ha sido llenada a más de la mitad, el estado base J toma el valor máximo posible.

Como ejemplo podemos tomar al estado base del Gd^{3+} (f^7). Esto se observa en la tabla I.1. Se completa el diagrama de caja, donde se representan los orbitales por medio de cajas (7 cajas para 7 orbitales f) y los electrones son representados por flechas, se colocan los electrones en diferentes orbitales, cuando la capa está llena por debajo de la mitad, por lo que se tendrá el máximo número de electrones desapareados para maximizar los valores de m_i para generar el máximo valor de L (correspondiente a la segunda regla de Hund) ⁵⁵.

Tabla I.1: Ejemplo de llenado electrónico para poder calcular las propiedades bases espectroscópicas de un ion lantánido, en este caso el Gd^{3+}

L	0	1	2	3	4	5	6	7
Símbolo del estado para diferentes valores de L	S	P	D	F	G	H	I	K

m_i	3	2	1	0	-1	-2	-3
Electrón	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

Por lo tanto $S = \sum m_s = 7/2$, entonces $2S+1 = 2(7/2)+1 = 8$

$L = \sum m_l = +3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = 0$ por lo que es un estado S.

J puede tomar los valores de $(L + S)$, $(L + S) - 1$, $(L + S) - 2, \dots$, $(L - S)$, entonces $J = (7+7/2)$, $(7+7/2)-1$, $(7+7/2)-2$, ..., $(7 - 7/2) = 21/2$, $19/2$, $17/2$, ..., $7/2$. Ya que la capa está llena a la mitad el valor toma el número más pequeño de J (según la tercera regla de Hund), por lo tanto $J = 7/2$. Finalmente el estado base del Gd^{3+} es $^8S_{7/2}$

1.3.4 Propiedades magnéticas de los iones tipo Ln^{3+}

Con excepción de los iones de La^{3+} , Lu^{3+} e Y^{3+} , los iones Ln^{3+} contienen electrones desapareados y son paramagnéticos, sus propiedades magnéticas son determinadas por el estado base, los estados excitados se encontrarán separados del estado base, debido a su correspondiente acoplamiento espín-órbita, por lo que son térmicamente inaccesibles. El momento magnético de los iones tipo Ln^{3+} es esencialmente independiente del ambiente, por lo que uno no puede distinguir entre sus geometrías de coordinación como es posible para los metales de transición. Asimismo, los momentos magnéticos están dados por la ecuación ⁵⁵:

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}$$

Donde el factor g está definido por:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{[S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)}$$

Tomando como ejemplo el Gd^{3+} , su estado base es $^8\text{S}_{7/2}$ por lo que $S = 7/2$, $L = 0$, $J = 7/2$, $z = 1.968$, por lo tanto, $\mu_{eff} = 7.81 \mu_B$.

1.3.5 Relevancia de los lantánidos como materiales en la tecnología

En la actualidad, nos encontramos inmersos en una sociedad inmersa en dispositivos de alta tecnológica que permea diferentes aspectos de la vida cotidiana, lo que incluye a las telecomunicaciones, el entretenimiento, la economía, la salud, así como el transporte. Por lo tanto, las materias primas usadas en sistemas de alta tecnología son de principal relevancia para nuestra sociedad.

En estas tecnologías se hacen uso de diferentes materiales como lo son hierro, carbón, silicio, oro y plata, y actualmente las tierras raras, los cuales incluyen al escandio (Sc), itrio (Y) y los lantánidos.

Algunas de las aplicaciones más importantes de los lantánidos se presentan en diodos emisores de luz (*LED*) donde se emplea una base de granates de Itrio-Aluminio (Yttrium aluminium garnet, *YAG* por sus siglas en inglés) dopados con cerio (Ce) para generar *LED* de color blanco ⁵⁹⁻⁶¹; dependiendo del tipo de dopante es posible enfatizar las cualidades ópticas del *LED*. Por ejemplo, al dopar el *YAG* con Ce se obtiene una emisión amplia que abarca casi todas las longitudes de luz visible, teniendo su mayor emisión alrededor de los 530 nm (color verde); esto es debido a transiciones $5d \rightarrow 4f$ provocadas por los iones del Ce^{3+} ⁵⁹. Si se varía el tamaño de la capa del material *YAG:Ce* es posible también variar el color de las emisiones, ajustándolo de emisiones blancas frías a blancas cálidas, así como aumentar la temperatura en la que puede funcionar el dispositivo ⁶⁰. Por otro lado, si se genera un segundo dopaje con praseodimio (Pr) o cromo (Cr), se pueden intensificar emisiones específicas. Variando la

concentración de Ce^{3+} , Pr^{3+} y Cr^{3+} es posible sintonizar las emisiones de luz variando de emisiones blancas frías hasta blancas cálidas. La transferencia energética ocurre de la siguiente forma $Ce^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$ y $Ce^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ ⁶¹.

Otras aplicaciones son los láseres, donde nuevamente los YAG se dopan en función del tipo de laser deseado, al usar diferentes lantánidos para generar diferentes longitudes de onda de emisión coherente ⁶²⁻⁶⁵. Si a los YAG se les dopa con neodimio (Nd), se obtienen láseres con longitudes de onda alrededor de los 630-740 nm (rojo) o incluso con longitudes de onda superiores por la zona del infrarrojo. Estos dispositivos son actualmente empleados en telecomunicaciones basados en fibra óptica, no solamente como fuentes de emisión, sino como materiales embebidos en la fibra. Su función es intensificar la señal por medio de emisiones secundarias ⁶². Los YAG dopados con iterbio (Yb) son empleados para generar láseres infrarrojos con una longitud de onda alrededor de los 968 nm. Estos láseres a diferencia de los dopados con Nd, no presentan menores niveles energéticos superiores cercanos para generar recombinaciones, por lo que no sufren de extinción de emisión debido a este mecanismo; por lo que se pueden usar para sistemas de uso continuo de alta eficiencia ⁶³. Asimismo, láseres YAG dopados con erbio (Er) generan emisiones de 2940 nm que son útiles para generar ablación sobre diferentes tejidos, lo que indica que se pueden utilizar para el tratamiento de tumores mediante de terapia fotónica ⁶⁵.

Por otro lado, estos materiales también son usados actualmente en aplicaciones magnéticas. Las ferritas con lantánidos en su composición son magnetos permanentes de gran relevancia y utilidad, por ejemplo $Sm(CoFeCuZn)_{7-8}$ llamadas Sm_2Co_{17} y $SmCo_5$, donde Sm es samario, Co es cobalto, Fe es hierro y Zn es zinc. Estos magnetos son empleados para sistemas alto desempeño; sin embargo, presentan un alto costo debido a las materias primas necesarias para su formación. Por otro lado, las ferritas basadas en neodimio (Nd), como el NdFeB, donde B es boro, dominan el mercado de los magnetos permanentes ya que poseen la mayor densidad energética y el mayor campo remanente. Son magnetos ideales para ser usados en temperatura ambiente. Sin embargo, tienen temperaturas de Curie alrededor de 300°C ⁶⁶, lo que restringe su utilidad, ya que a temperaturas mayores pierden sus propiedades magnéticas.

Adicionalmente, estos materiales tienen propiedades adecuadas para ser usados en biomedicina. Los iones y nanopartículas lantánidos de Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} y Dy^{3+} están siendo investigadas para su aplicación en Fluorimetría resuelta en el tiempo (TRF por sus siglas en inglés) ¹⁶, iones de Er^{3+} y Yb^{3+} se exploran como biosensores y como bio-etiquetas ⁶⁷. Asimismo, iones y nanopartículas de Eu^{3+} y Gd^{3+} como agentes de contraste para resonancia óptica y magnética ⁶⁸⁻⁷⁰.

I.3.6 Importancia del gadolinio y del europio

El gadolinio resalta entre estos materiales ya que sus complejos de Gd(III) y Eu(III) han comenzado a usarse en el área de diagnóstico de la medicina moderna^{18, 22}. En los dispositivos de Resonancia Magnética (*MRI*); particularmente, se busca incrementar la sensibilidad en detectar la resonancia nuclear magnética (*NMR*) de los átomos de hidrógeno en las moléculas de agua, lo cual permite identificar el tejido sano del enfermo (ya que las moléculas de agua en tejidos cancerosos tienen tiempos de relajación mucho mayores)⁷¹. Por medio de estas imágenes, se genera un mapeo digitalizado, gracias a la intensidad de la señal dependiente del tiempo de relajación de los protones. Por lo tanto, es necesario incrementar el contraste para diferenciar entre el tejido sano del enfermo mediante agentes de contraste paramagnéticos¹⁸. Mientras que el europio se acopla a estos agentes de contraste para obtener sistemas multimodales que unan propiedades magnéticas con ópticas.

Algunas de las características que hacen al Gadolinio un gran agente de contraste para *MRI* son:

- 1) Alto momento magnético
- 2) Gran tiempo de relajación de electrón – espín
- 3) Osmolaridad similar al suero fisiológico
- 4) Baja toxicidad
- 5) Alta solubilidad en agua
- 6) Se puede dirigir al tejido en cuestión
- 7) Se puede coordinar con moléculas de agua
- 8) Se pueden generar moléculas con largos tiempos de correlación rotacional

El ion Gd^{3+} tiene un gran número de electrones desapareados ($S = 7/2$), por lo tanto, sus propiedades magnéticas son anisotrópicas; además tiene un gran tiempo de relajación de electrón – espín $\sim 10^{-9}$ s, lo cual lo hace más adecuado que otros iones paramagnéticos, como Dy^{3+} , Eu^{3+} y Yb^{3+} ($\sim 10^{-13}$ s) haciéndolo muy favorable para relajación nuclear de espín. Por otra parte, los iones libres de Gd^{3+} (acuoso) han demostrado cierto nivel de toxicidad^{23,24}, por lo que complejos de Gd son empleados, utilizando ligandos que forman un complejo muy estable para sistemas *in vivo*. Asimismo, es posible generar nanopartículas que sean funcionalizables para aplicaciones *in vivo* que presenten efectos de superparamagnetismo, debido a su radio crítico superparamagnético.

I.3.7 Lantánidos nanoestructurados

I.3.7.1 Superparamagnetismo en Gd

Como previamente fue mencionado, esta característica solamente se presenta en tamaños nanométricos. Gracias a los datos experimentales de Graham ⁷², es posible aproximar los valores del volumen crítico y el diámetro crítico superparamagnéticos del Gd ⁷³:

$$V_{cr}^{spm} = 51632.665 \text{ nm}^3 \quad D_{cr}^{spm} = 23.1 \text{ nm}$$

Las nanopartículas basadas en Gd que estén por debajo de estos tamaños, muy probablemente se encuentren bajo el régimen superparamagnético, y, por lo tanto, pueden ser usadas en nano-dispositivos útiles para medicina.

I.3.7.2 Relevancia

Los lantánidos tienen propiedades de gran importancia tecnológica. Sin embargo, los costos cada año se incrementan, debido a su acaparamiento. Esto es motivado por la especulación tecnológica, lo que ha provocado su encarecimiento ^{15,74}. Estos materiales deben de ser considerados como recursos estratégicos y necesitan ser utilizados de una manera responsable y eficiente. Entre las estrategias que se analizan para usar adecuadamente estos materiales se encuentra el reciclaje de tierras raras ⁷⁵ y su uso responsable y sostenible ⁷⁶.

Una forma en que se puede realizar en conjunto el uso responsable y el reciclaje es por medio de la nanoestructuración de lantánidos. Esto genera ventajas en los materiales, obteniendo propiedades que no son observables en materiales macroscópicos con perspectivas de uso en áreas del conocimiento humano como son la medicina y las energías alternativas.

En la medicina, en especial en teranóstica ⁶⁻⁸. Con miras a establecer tratamientos personalizados, es necesario cumplir con una de las partes más cruciales: la identificación del agente patógeno o lesión. Por lo tanto, la imagenología se ha vuelto una herramienta de vital importancia. Existen diferentes técnicas para poder observar en el interior de tejidos de un paciente sin tener que realizar una disección. Entre los más relevantes podemos mencionar imágenes planas y tomografías con rayos X, imágenes *SPECT* (Tomografía computarizada de emisión monofotónica) y *PET* (Tomografía por emisión de positrones), así como resonancia magnética. Cada una de estas técnicas de imagenología tiene límites en la resolución con la que se pueden observar los tejidos vivos, así como en su misma detección. Por lo tanto, se han desarrollado diferentes “tintes” que nos permiten “resaltar” lo que se desea observar en los pacientes. A esta clase de compuestos se les llama agentes de contraste.

Las nanopartículas de Gd pueden ser usadas como agentes de contraste además de presentar efectos superparamagnéticos que para ser usados en tratamiento *in situ*. Este tipo de tratamientos buscan aprovechar las

características ya empleadas para detección en *MRI*, para poder combatir diferentes afecciones, principalmente tumores cancerígenos ^{12,77,78}. En este caso el superparamagnetismo es empleado para generar una alineación de espines electrónicos respecto a el campo magnético generado en el *MRI*, para después ser bombardeados con radiofrecuencias que concuerden con sus frecuencias de resonancia. Esto hace que los espines de los electrones presentes en la nanopartícula se polaricen con la señal de radiofrecuencia. Al alternar la polarización del sistema, se genera calor por efectos de fricción electrónica ⁷⁹⁻⁸⁰, relajamiento de Néel y pérdidas dipolar-dipolar ²⁷. lo que provoca incrementos de temperatura puntuales. Estos calentamientos provocan un incremento localizado de la temperatura alrededor de las nanopartículas a 42-46°C, generando ablación de tejido canceroso ¹⁰, de tal suerte se evita dañar los tejidos circundantes, esto se puede observar en la Figura I.5 donde se muestra una representación gráfica del mecanismo de hipertermia magnética. Otro mecanismo útil es el emplear luz infrarroja para activar la hipertermia ^{10,81,82}. Este mecanismo óptico, es conocido como *up-down conversion* ³.

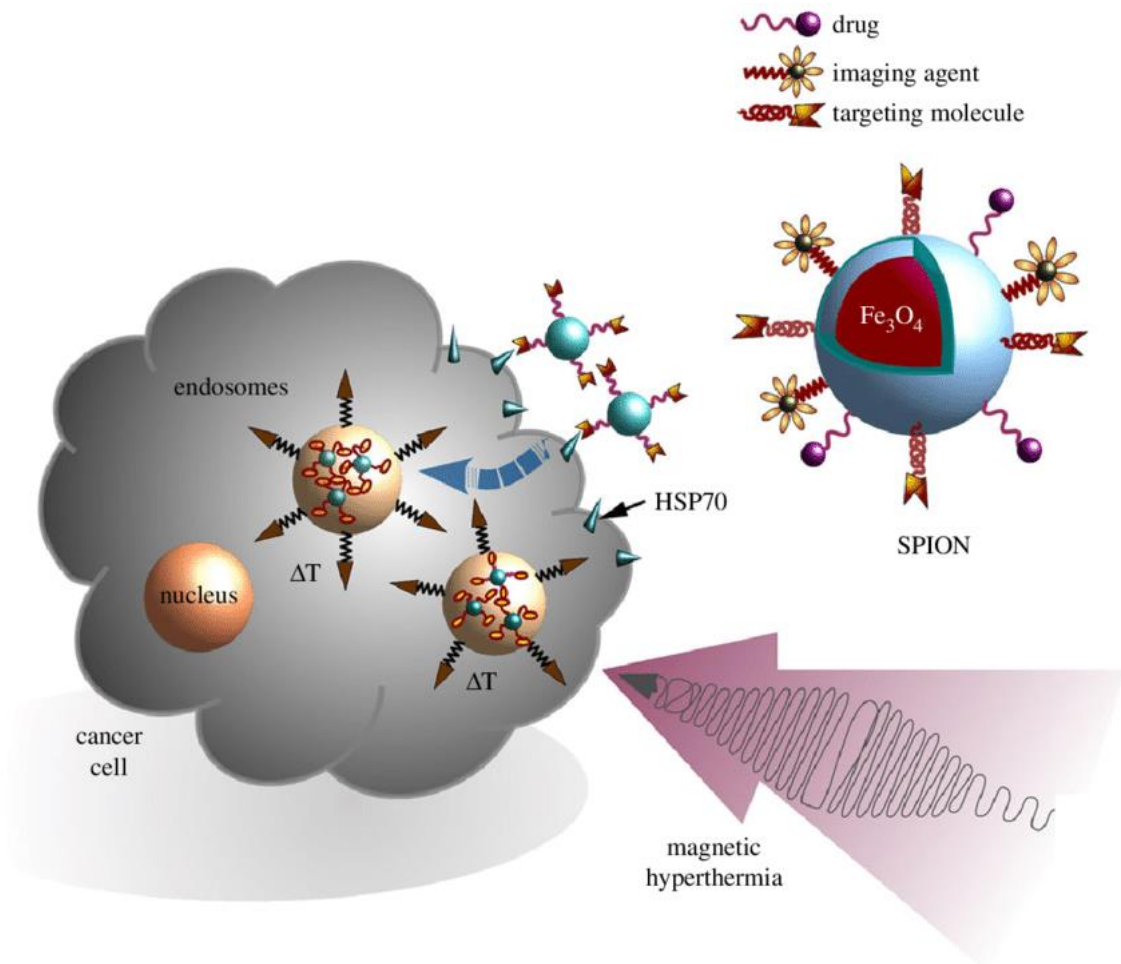


Figura I.5. Representación gráfica del mecanismo de hipertermia magnética ⁸³. Se observa la señal de radiofrecuencia que excita las nanopartículas para activar el proceso de liberación energética mediante relajamiento de Néel o pérdidas dipolar-dipolar.

El mecanismo de *up-down conversion* también es de alta relevancia en energías renovables ^{3,4,34,84}. En este caso, el espectro electromagnético que las celdas solares pueden absorber es limitado debido a que principalmente se encuentran hechas en base de silicio (Si), y su absorción máxima corresponde a la longitud de onda de 381 nm que corresponde al UV cercano (Figura I.6). Esto se correlaciona directamente con la conversión energética depende del efecto fotoeléctrico en el Si; a mayor rango de absorción, mejor transferencia de carga. Debido a estas limitaciones, las celdas solares basadas en Si, presenta su mejor eficiencia alrededor del 27% (Figura I.7).

Por lo tanto, si se diseñan nanopartículas que puedan generar efectos *up-conversion* con mayores longitudes de onda y *down-conversion* con menores longitudes de onda cuyas emisiones concuerden en la mejor zona de absorción del Si, sería posible incrementar la eficiencia de las celdas solares al ser aplicadas sobre su superficie.

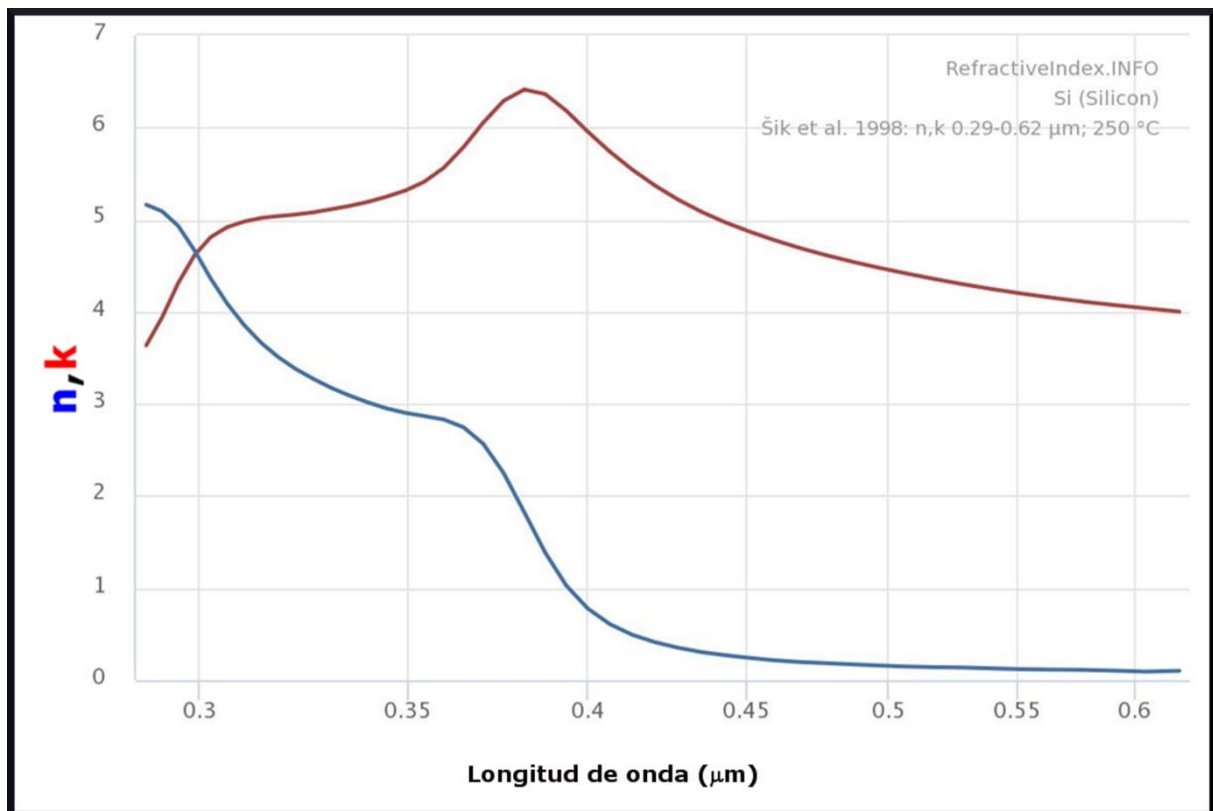


Figura I.6. Espectro de absorción del Si ⁸⁵. La línea azul muestra el índice de refracción del material (n) que se correlaciona con la absorción del material. Mientras que la línea roja muestra el coeficiente de extinción (k), el cual se relaciona directamente con la absorción del material, como se observa, entre las longitudes de onda 0.35 – 0.4 μm se encuentra la mayor absorción del material.

Best Research-Cell Efficiencies

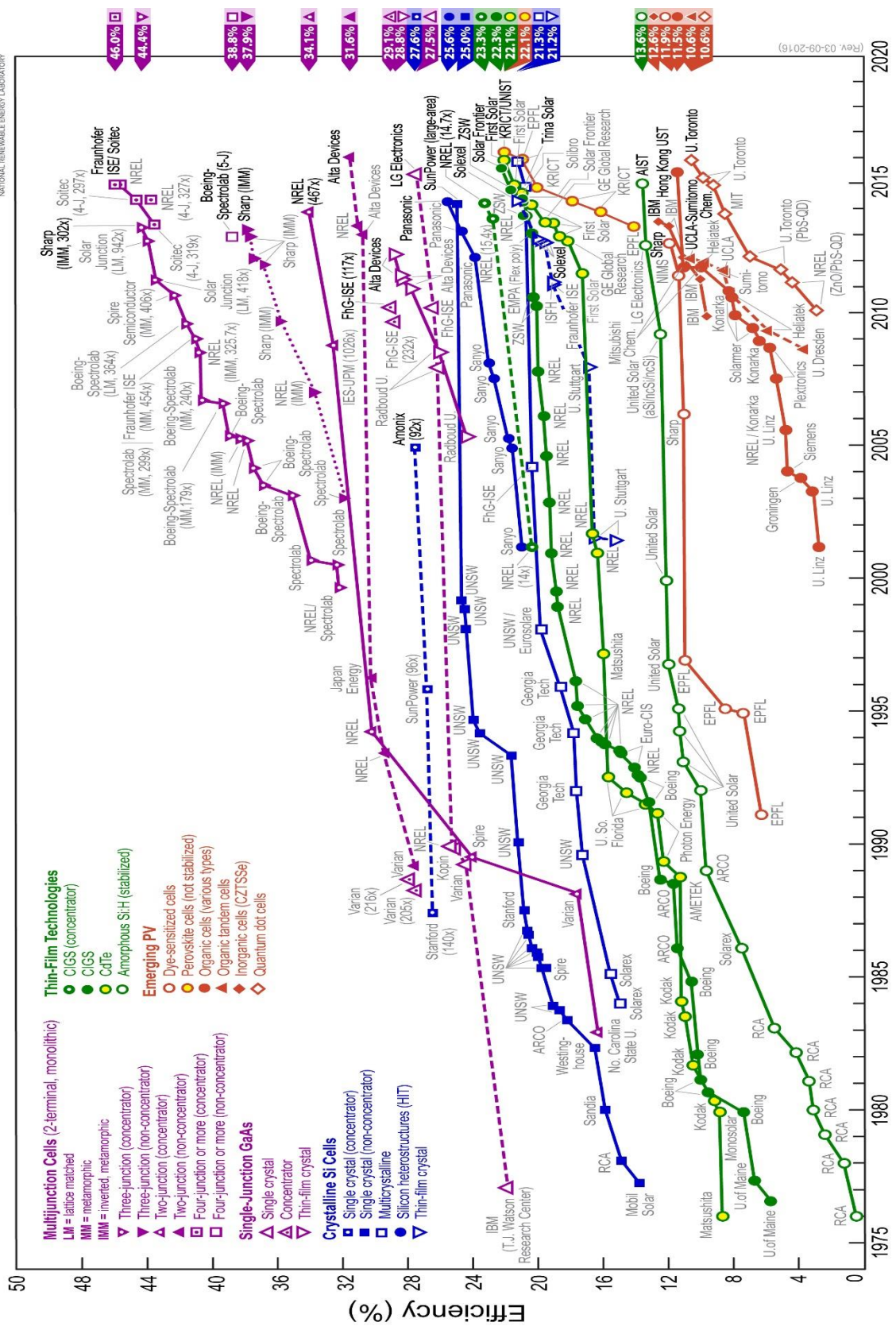


Figura I.7. Cuadro de eficiencia de celdas solares a través del tiempo ⁸⁶. Comparativamente se muestra como las celdas solares fotovoltaicas han mejorado a través del tiempo. Actualmente se busca la formación de celdas solares activas que puedan absorber mayores rangos de energía.

I.4 Ácido Tánico

Para este trabajo el ácido tánico se usó como agente reductor. Esto es mediante la liberación de electrones provenientes de sus iones OH^{1-} . Esto sucede cuando la forma fenólica del ácido tánico se modifica a su forma de quinona. En este proceso el ácido tánico sufre una deprotonación donde libera 2 iones H^+ y 2 e^- . Dichos electrones reducirán los iones metálicos de las sales utilizadas para formar nanopartículas. Una representación gráfica de este proceso se observa en la Figura I.8 ⁸⁷.

El ácido tánico es una forma específica de tanino, un tipo de polifenol. Su acidez débil (pKa alrededor de 10) se debe a los numerosos grupos fenol en su estructura. La fórmula química del ácido tánico es $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ (Figura I.9). Esta es una mezcla de ésteres de glucogalina quínica con el formadas a partir de ácido gálico. El ácido tánico comercial se extrae generalmente de las siguientes partes de la planta: vainas de tara (*Caesalpinia spinosa*), nueces de *Rhus* y hojas Sumac de Sicila (*Rhus coriaria*). Esta molécula tiene varios usos en la industria alimentaria ⁸⁸. Las características de este material se encuentran en la Tabla I.1

Tabla I.1: Resumen de características del ácido tánico:

Característica	Valor
Fórmula	$\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$
Masa molar	1701.206 g/mol
Composición	C (53.66%), H (3.08%), O (43.26%)
Número de átomos	174
Número de anillos aromáticos	10
Área topológica	777.98 Å ²

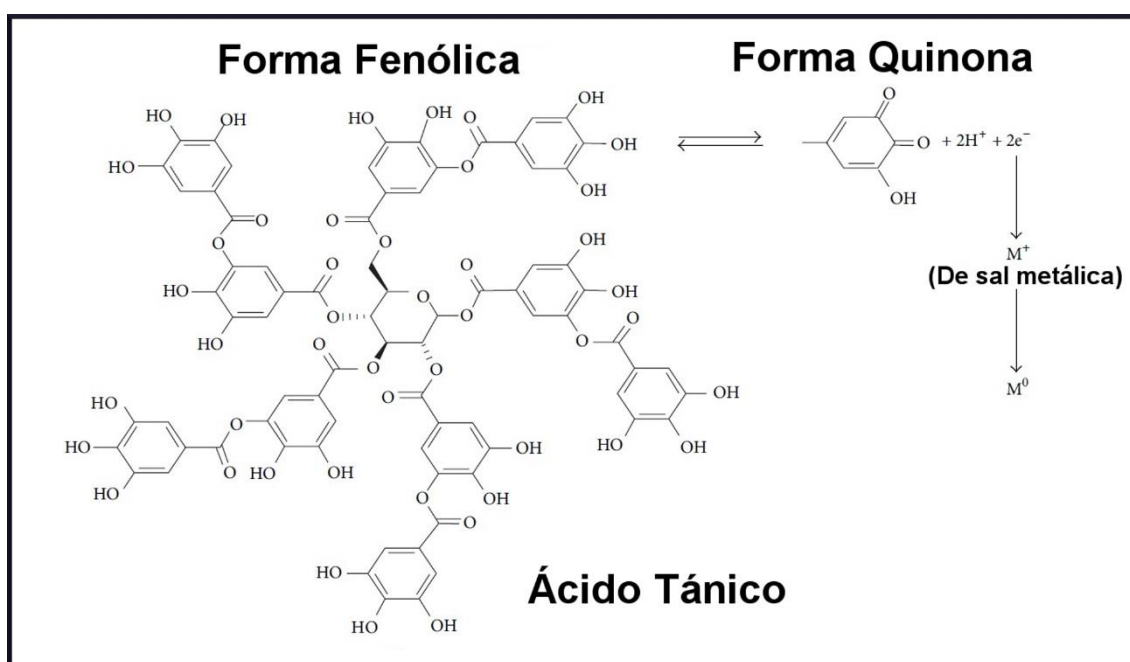
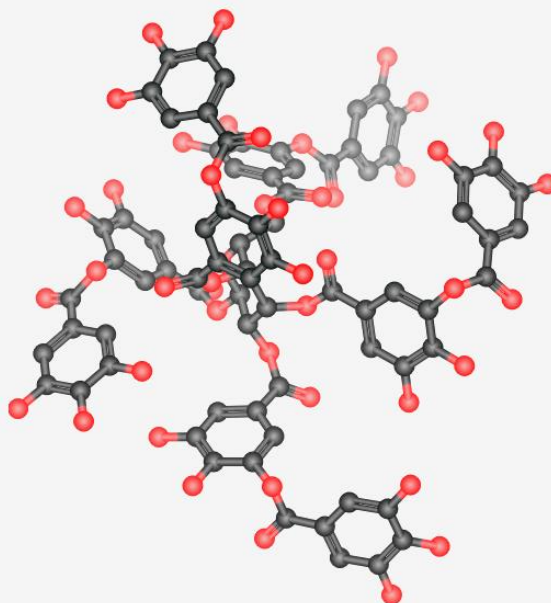


Figura I.8: Diagrama del proceso de oxidación de ácido tánico y reducción de iones metálicos para formación de nanopartículas usando ácido tánico ⁸⁷.

3D Estructura del Ácido Tánico



2D Estructura del Ácido Tánico

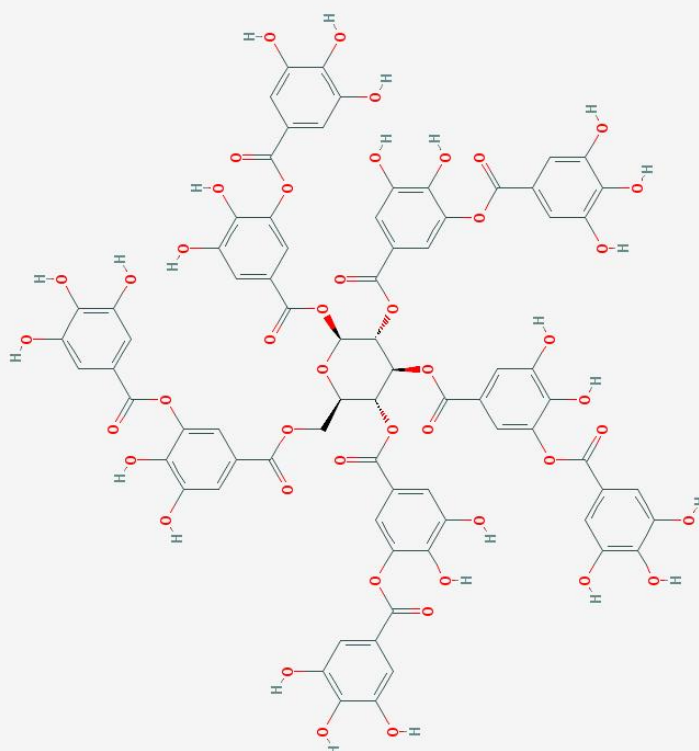


Figura 1.9: Estructura bidimensional y tridimensional del ácido tánico, en ambas imágenes se pueden observar los anillos aromáticos que forman la molécula, característica perteneciente a los polifenoles. Al modificar el pH, los dobles enlaces de los oxígenos son oxidados y liberan electrones, estos a su vez reducirán los iones de la sal metálica para formar nanopartículas.

I.5 Técnicas de caracterización

I.5.1 Microscopio electrónico de transmisión con alta resolución

Por sus siglas en inglés *TEM-HRTEM* (Transmission Electron Microscope/High Resolution Transmission Electron Microscope), es una técnica extremadamente útil, ya que permite obtener gran información de nuestras nanoestructuras, directamente morfología y tamaño, así como estructura por medio de difracción de electrones o transformada rápida de Fourier (fast Fourier transformation, *FFT* por sus siglas en inglés). Este dispositivo está formado por las siguientes partes: un cañón de electrones, lentes condensadores, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. La imagen es producida por la lente objetiva es empleada como objeto para la lente intermedias. A su vez producirá una segunda imagen, que es amplificada por la lente proyectora, lo cual dará como resultado la imagen final en el objetivo, la cual se registra en la computadora del sistema empleando un *CCD*. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, se producen diversos tipos de señales, las cuales permiten la caracterización estructural y química de la muestra. Algunas de las señales encontradas son electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones Auger, electrones transmitidos y rayos X característicos (Figura I.10).

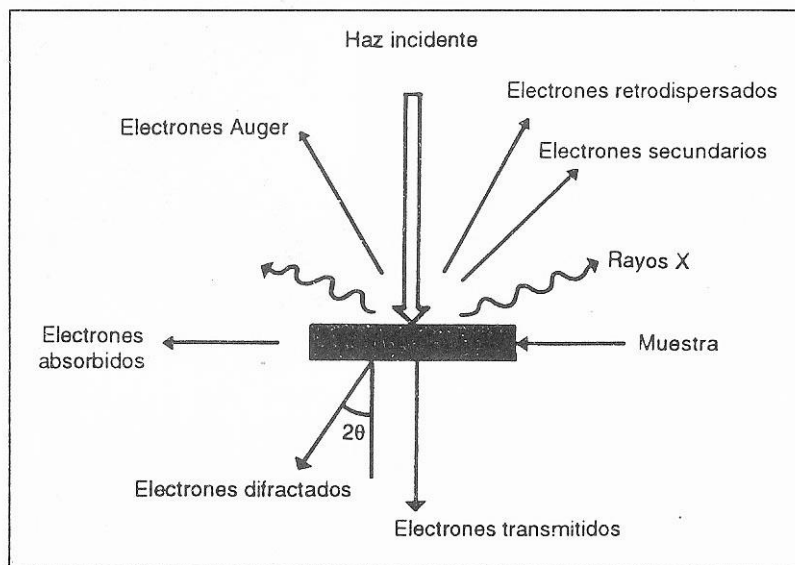


Figura I.10: Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra ⁸⁹. Esta imagen general aplica para cualquier tipo de microscopio que use electrones para producir una imagen.

En el *TEM* los electrones que atraviesan la muestra son los de mayor relevancia y se clasifican en dos tipos: transmitidos y difractados. Al atravesar la muestra, los electrones interaccionaron con la muestra y por lo tanto portan información sobre las características estructurales del material. Por otro lado, si se enfoca en el plano de imagen de la lente objetiva, los electrones en lugar de atravesar la muestra directamente generarán un arreglo de puntos luminosos. Estos formaban parte de los electrones utilizados para bombardear las muestras, pero

fueron difractados; a este arreglo generado por electrones se le conoce como patrón de difracción, con éste se puede realizar un estudio de la estructura atómica de la muestra ⁸⁹. Por otro lado, se puede obtener un patrón virtual similar mediante la aplicación de la *FFT* sobre imágenes de alta resolución de *TEM* (*HRTEM*). Asimismo, las señales generadas por los electrones *Aüger* y los rayos X característicos nos permiten realizar análisis químicos elementales de la muestra se realiza (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, *EDX/EDS* por sus siglas en inglés). En conjunto la información que provee el estudio de microscopía *HRTEM* es enorme, con lo cual se puede catalogar como un poderoso instrumento de análisis. El microscopio empleado en este trabajo se aprecia en la Figura I.11



Figura I.11 Microscopio JEOL JEM-2010F FasTem a 200 keV en IFUNAM

I.5.2 Difracción de polvos mediante rayos X

PXRD (Por las siglas en inglés de Powder X-ray diffraction), es una técnica de gran utilidad, ya que se pueden inspeccionar las estructuras cristalinas sobre toda la muestra. Esta técnica usa una fuente de rayos X que se desplaza en diferentes ángulos; se irradia la muestra; si un plano cristalino se localiza en la posición adecuada para difractar el haz de luz, entonces, se generará un punto de difracción. Esto corresponde a la regla de difracciones de Bragg ⁹⁰ (Figura I.12)

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde d es la distancia interplanar cristalina, θ es el ángulo donde se generó la difracción, n es un número entero correspondiente a los niveles energéticos, para esta técnica generalmente es 1, λ corresponde a la longitud de onda usada para emitir los rayos X, para este trabajo fue usada una fuente de cobre, con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

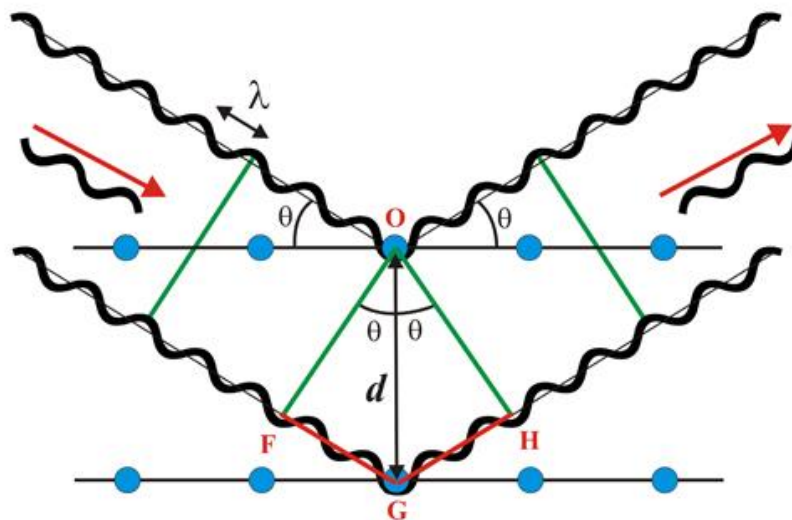


Figura I.12 Representación gráfica de las difracciones de Bragg ⁹¹. Si las señales de entrada son coherentes con las de salida, se obtienen espectros característicos del material, con lo cual puede identificar cuáles son sus componentes.

Para determinar la estructura cristalina completa, los rayos X son rotados a diferentes ángulos, lo cual genera información sobre diferentes planos cristalográficos. A partir de eso, las refracciones espaciales características son identificadas por el detector del dispositivo. Al terminar de irradiar la muestra en diferentes ángulos la información es procesada.

Mediante *FFT* se determinan los picos característicos del material y por medio de tablas cristalográficas es posible identificar uno de los 230 grupos espaciales. Esto se realiza mediante una comparación con bases de datos. El equipo empleado en este trabajo se muestra en la Figura I.13.



Figura I.13 PXRD D8 Advance Bruker AXS con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ de Fuente de cobre. Localizado en el IFUNAM.

I.5.3 Espectroscopía Infrarroja y Raman

La espectroscopía vibracional involucra fotones que inducen transiciones entre los estados vibracionales en las moléculas y sólidos. En la Figura I.14 muestra el dispositivo Raman empleado en este trabajo. Típicamente, en la espectroscopía infrarroja (*IR*, Infrared) las longitudes de onda empleadas varían de $0.8 \mu\text{m}$ a $1000 \mu\text{m}$. Las bandas de energía de muchos semiconductores se localizan en esta región y pueden ser estudiadas mediante esta técnica. Para lo cual, un fotón IR con energía $h\nu$ es absorbido directamente por el material para inducir una transición electrónica entre dos estados vibracionales E_n y $E_{n'}$ ⁹²:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0$$

Donde, $n=0,1, 2, \dots$ es el número cuántico vibracional y ν_0 es la frecuencia característica para un modo normal particular. Las transiciones infrarrojas solamente son observadas entre niveles energéticos vibracionales adyacentes, por lo tanto, tienen energías que corresponden a las vibraciones de la frecuencia característica ν_0 , esto corresponde a reglas de selección de tipo $A_n = \pm 1$. Las reglas de selección en espectroscopia vibracional (A_n , E y T_n), son las que determinan las transiciones entre diferentes estados vibracionales. En los casos de espectroscopía Raman y *FTIR*, una molécula a analizar se encuentra en su estado fundamental ($\nu = 0$) hasta que por una interacción externa se alcanza el primer estado excitado ($\nu = 1$). Por lo tanto, para que se permita una transición vibracional, la simetría de la función de onda de estado excitado debe ser la misma que la simetría del operador del momento de transición.

En espectroscopía Raman las transiciones vibracionales son inducidas cuando un fotón óptico incidente con energía $h\nu_{in}$ es absorbido y otro fotón óptico con energía $h\nu_{em}$ es emitido ⁹²:

$$E_n = |h\nu_{in} - h\nu_{em}|$$



Figura I.14 dispositivo Thermo Scientific DXR Raman Microscope, con longitud de onda de 633 nm, localizado en el IFUNAM.

Nuevamente, las reglas de selección que corresponden para este caso son de tipo $A_n = \pm 1$, sin embargo, dos casos son observados: (1) $\nu_{in} > \nu_{em}$ corresponde a emisiones *Stokes*, mientras que para el caso (2) donde $\nu_{in} < \nu_{em}$ corresponde a emisiones *anti-Stokes*. Esto sucede porque las emisiones IR se originan de un cambio en el momento del dipolo eléctrico (μ) de una molécula, mientras que los modos activos Raman involucran el cambio en la polarizabilidad $P = \frac{\mu_{inducida}}{E}$, donde E es el vector eléctrico de la luz incidente que induce el momento $\mu_{inducido}$ en el dipolo de la muestra; por lo tanto, estas técnicas son complementarias. En la espectroscopía Raman, normalmente un fonón óptico es excitado lo que da información sobre las interacciones moleculares superficiales de las muestras. Este tipo de fonones corresponden a colisiones inelásticas en el material.

Los fonones acústicos son complementarios a los ópticos. Mientras que en los ópticos se observan grandes cambios energéticos, en los acústicos no existe cambio en la frecuencia ($\Delta\omega = 0$). Para este caso, las vibraciones se dispersan en el rango de la dispersión elástica de *Raleigh*, que toma lugar en la misma zona que la difracción de rayos X. Por lo tanto, mediante fonones acústicos se puede determinar la estructura cristalina de los materiales ⁹². Para este trabajo se usaron portaobjetos con cinta de carbón para soportar las nanopartículas. Estas se encontraban en forma de polvos. A continuación, fueron irradiadas con luz láser con longitud de onda de 633 nm.

I.5.4 Absorción de radiación ultravioleta-Visible- infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)

Una de las técnicas más directas y sencillas para evaluar la estructura de materiales es mediante el espectro de absorción. En la Figura I.15 se observa el espectrómetro empleado en este trabajo. En este proceso, un fotón de energía conocida excita un electrón de un estado de baja energía a uno de más alta. Esto genera en el material una transición electrónica de la que se puede interpretar como desplazamientos en la distribución de estados electrónicos ⁹³.

El procedimiento experimental mide el espectro óptico de absorción, este se expresa en el coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ que se define como la tasa relativa de decrecimiento en la intensidad del haz de luz usado a lo largo de su camino de propagación $L(h\nu)$:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx}$$

La absorción fundamental implica a una excitación de transición electrónica de banda de valencia a banda conducción. Esta absorción se manifiesta mediante un incremento en la absorción del material y se relaciona con la energía de la banda prohibida (*gap*, en inglés) de materiales semiconductores. Debido a que las transiciones electrónicas están sujetas a reglas de selección, la estimación de la energía del gap no es un proceso totalmente directo ya que existen procesos que compiten con la absorción. Para nuestro caso se usó un modelo de transiciones de semiconductores tipo de banda indirecta, debido a que los óxidos de lantánidos se comportan principalmente como materiales de este tipo.

94-96



Figura I.15 Dispositivo Evolution 201 UV-Visible con espectro de 1000 nm a 190 nm localizado en el IFUNAM.

I.5.5 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es una técnica de excitación (*Photoluminescence*, *PLE* por sus siglas en inglés) que se ha vuelto estándar para comprender la naturaleza de las nanoestructuras. En los materiales macroscópicos a menudo su espectro de emisión es parecido al espectro de absorción; sin embargo, se ha observado que en materiales nanoestructurados la eficiencia de la luminiscencia decrece al ser bombardeadas por fotones de alta energía, esto es debido a que la relajación no radiativa puede aniquilar las emisiones lumínicas a estas energías, por lo que los materiales nanoestructurados se comportan de manera diferente a los macroscópicos⁹⁷. El equipo usado en este trabajo se muestra en la Figura I.16.

La técnica de *PLE* involucra excitar una muestra a diferentes longitudes de onda hasta encontrar una absorción que produzca una emisión en un rango estrecho, lo que generará emisiones de colores en específico, esto depende de la composición, estructura y forma de la partícula, lo que nos permite diferenciar entre los diferentes tipos de nanopartículas. Asimismo, al conocer la dependencia de emisiones, si el material se puede manipular para obtener los tamaños deseados, es posible controlar las longitudes de onda que el material podrá emitir cuando se expone a diferentes tipos de excitación.

Algo interesante a notar es que las longitudes de onda que emiten los materiales nanoestructurados absorben y emiten es totalmente dependiente del tamaño de la nanopartícula. Por ejemplo, para nanopartículas de CdSe se obtienen emisiones de colores violetas a partir de nanopartículas de 1.5 nm de diámetro, conforme las nanopartículas aumentan de tamaño se pueden obtener toda la gama de colores de luz visible, hasta que las nanopartículas alcanzan los 4.3 nm, donde se obtiene la mayor longitud de onda visible que corresponde al rojo.



Figura I.16 Perkin Elmer con una excitación variable, en este trabajo se usó una excitación de 290 nm, con la cual se pudieron observar diferentes emisiones provenientes de las nanopartículas sintetizadas.

I.5.6 Magnetismo (Dispositivo Superconductor de Interferencia Quántica, SQUID)

Un dispositivo *SQUID* (superconducting quantum interference device) es un magnetómetro muy sensible que usa las propiedades de la onda de coherencia de un par de electrones y uniones tipo *Josephson* para detectar campos magnéticos muy pequeños. El elemento central de un *SQUID* es un anillo de un material superconductor con uno o más eslabones débiles, un ejemplo es mostrado en la imagen Figura I.17 con los eslabones débiles en los puntos W y X, donde la corriente crítica i_c es mucho menor en los eslabones, que la en el resto del anillo. Esto produce una densidad de corriente muy pequeña, teniendo como consecuencia que el momento de par de electrones sea pequeño. Por lo tanto, la longitud de onda del par de electrones es muy largo lo que genera una pequeña diferencia en la fase con respecto al resto del anillo ⁹⁸.

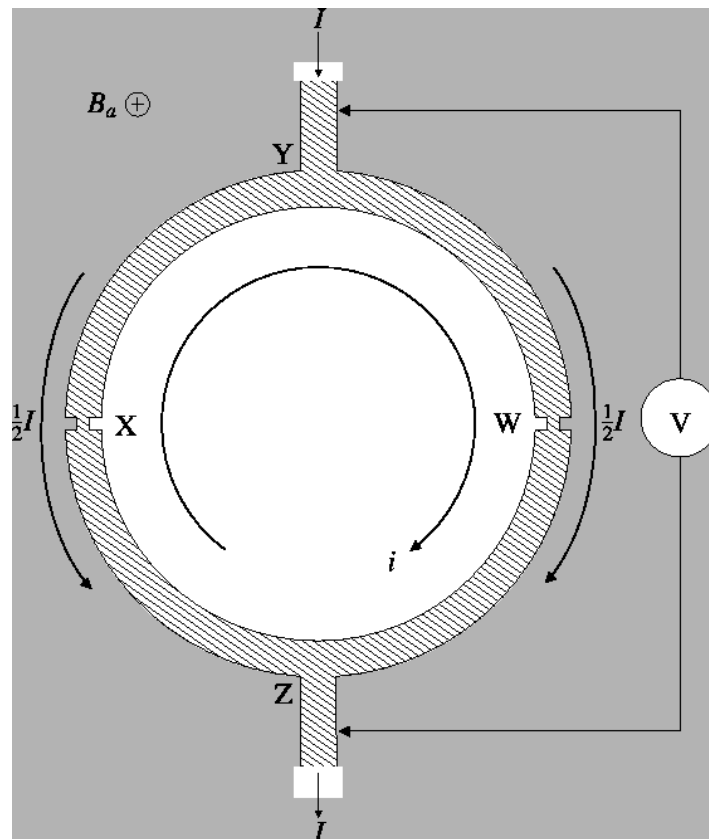


Figura I.17: Anillo superconductor de un dispositivo SQUID usado como magnetómetro⁹⁸. Este genera los campos magnéticos a ser usados para la detección. La muestra se colocará en la parte central del anillo donde se expondrá al campo magnético.

Si un campo magnético B_a es aplicado perpendicularmente al plano del anillo, se generará una diferencia en la fase de la onda del par de electrones a lo largo del recorrido XYW y WZX, entonces una pequeña corriente i será inducida y conducida alrededor del anillo produciendo otra diferencia de fase en los eslabones débiles. Normalmente la corriente inducida será suficientemente grande para cancelar el flujo en el agujero del anillo pero la corriente crítica de los eslabones débiles lo previene. La corriente circulante tendrá una dependencia periódica con respecto a la magnitud del campo aplicado con un periodo de variación de Φ_0 (correspondiente al flujo magnético inicial), que corresponde una cantidad muy pequeña de flujo magnético. La sensibilidad de detectar esta corriente circulante tan diminuta es lo que permite el uso del *SQUID* como un magnetómetro muy preciso ⁹⁹. El dispositivo empleado en esta tesis se observa en la Figura I.18



Figura I.18 dispositivo SQUID MPMS3, con un campo máximo de 2T, y con un rango de temperatura de 2 a 430 K, localizado en el IFUNAM.

En este dispositivo se pueden colocar solamente muestras sólidas. Éstas se colocan en un recipiente pequeño de plástico el cual se sella. A continuación, se coloca en una pajilla resistente a bajas temperaturas y se introduce en el centro del dispositivo. La muestra se expone a diversas temperaturas entre 2-430 K y a diferentes campos magnéticos, esto es debido a que las muestras que presentan propiedades magnéticas son perturbadas por campos externos y diferentes temperaturas.

Mediante este tipo de mediciones es posible obtener la susceptibilidad magnética. Esta información permite conocer el comportamiento magnético de un material al someterlo a temperaturas extremas en presencia de un campo magnético externo; un material puede mostrar una evolución de comportamientos, ya que puede cambiar de régimen magnético. Esta clase de información es relevante en el área de nanotecnología biomédica, ya que es

necesario tener un material que a temperatura ambiente presente superparamagnetismo y no ferromagnetismo. Otro tipo de medición relevante son ciclos de histéresis, estas son curvas muestran la remanencia magnética del material, así como la magnetización de las nanopartículas en un campo variable. Para la industria de los discos duros es necesario tener una alta magnetización a campos pequeños con grandes remanencias magnéticas, lo que permite guardar grandes cantidades información magnética con imanes de grabación menos potentes. Pero para la biomedicina, se requieren altas magnetizaciones a campos que puedan ser provistos por un sistema *MRI*, con remanencia nula; este tipo de comportamiento sólo se presenta en nanomateriales ²⁵. El punto verdaderamente determinante en biomedicina es evitar la remanencia magnética, ya que materiales con poca remanencia podrían provocar trombos en el torrente sanguíneo. El dispositivo *SQUID*, es un sistema sumamente sensible que permite caracterizar materiales con posibles propiedades magnéticas en diferentes tamaños, desde el macrométrico hasta nanométrico.

1.6 Hipótesis, Objetivo, y Metas

Hipótesis

En trabajos previos, se ha logrado sintetizar nanopartículas de Plata (Ag), Oro (Au), Fe₃O₄ (Magnetita), Bismuto (Bi) e Hidroxiapatita con éxito al emplear el método de reducción asistida con ácido tánico a temperatura ambiente. Por lo tanto, se explorará emplear este método para obtener nanopartículas de diferentes lantánidos.

Objetivo:

Sintetizar nanopartículas de gadolinio y europio mediante reducción asistida con ácido tánico. Así como caracterizar estos materiales para determinar la relevancia de sus propiedades fisicoquímicas.

Metas:

- Probar que con el método de reducción asistida con ácido a temperatura ambiente es posible sintetizar lantánidos en forma de nanopartículas
- Caracterizar nanopartículas de Gd y Eu mediante *HRTEM*, *EDX*, *PXRD*, espectroscopía Raman, *FTIR*, absorción *UV-Vis-NIR*, luminiscencia y magnetómetro *SQUID*.
- Identificar las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas por medio de las caracterizaciones.

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA Y CARACTERIZACIÓN

II.1 Introducción

El interés en este trabajo es encontrar nanopartículas que cumplan con el tamaño crítico superparamagnético, que es de 23.1 nm. Debido a que es conocido que el tamaño de las nanopartículas depende fuertemente del pH ¹⁰⁰, para este trabajo se decidió explorar la dependencia del tamaño con valores ácidos, neutros y alcalinos para localizar la mejor región de pH en la que es más conveniente sintetizar las nanopartículas que son de nuestro interés.

II.2 Metodología

II.2.1 Síntesis de nanopartículas de β-Gadolinio (β-Gd) y Óxido de Gadolinio (Gd₂O₃)

Para sintetizar las nanopartículas de β-Gd y Gd₂O₃ se preparó una disolución con una concentración a 3 mM de Nitrato de gadolinio hexahidratado (Gd(NO₃)₃·6H₂O, Sigma Aldrich, peso molecular (*Molecular Weight, MW* por sus siglas en inglés): 451.36 g/mol, 99.999%) en 15 ml de agua desionizada y una disolución con una concentración a 0.045 mM de ácido tánico (C₇₆H₅₂O₄₆, Sigma Aldrich *MW* 1701.20 g/mol Zn≤0.005% de metales pesados ≤0.003%) también en 15 ml de agua desionizada. Adicionalmente, se preparó una disolución con una concentración a 0.1 M de Hidróxido de Sodio (NaOH, J.T. Baker *MW* 40.00 g/mol, 98.4%) en 5 ml de agua desionizada, con el propósito de regular el pH de la síntesis.

En constante agitación, se mezclaron 15 ml de disolución de Gd(NO₃)₃·6H₂O con 15 ml de ácido tánico. Posteriormente y en forma gradual, se adicionó la disolución de NaOH para incrementar el pH hasta alcanzar el valor deseado. Para este trabajo, se realizó un barrido de pH siguiendo el orden de pH 5, 8, 9, 11; lo cual permitió observar la dependencia del pH con respecto a la composición, tamaño y morfología de las nanopartículas de β-Gd y Gd₂O₃. La disolución se sometió a ultrasonido durante 5 minutos para activar todos los sitios de crecimiento por medio del proceso de cavitación ⁶ ¹⁰¹⁻¹⁰³. Para detener el crecimiento de las nanopartículas, la disolución se congeló en nitrógeno líquido y finalmente se liofilizó ⁷ hasta tener un peso constante en forma sólida, el sólido obtenido es un polvo totalmente seco. Un diagrama del proceso de síntesis se observa en la Figura II.1

⁶ Cavitación: Proceso de la formación de vacíos parciales en un líquido por un cuerpo sólido que se mueve rápidamente (como una hélice) o por ondas de sonido de alta frecuencia ¹⁰⁴.

⁷ Liofilización: Proceso de secado en un estado congelado al bajo alto vacío, es especialmente usado para la conservación de productos perecederos ¹⁰⁵.

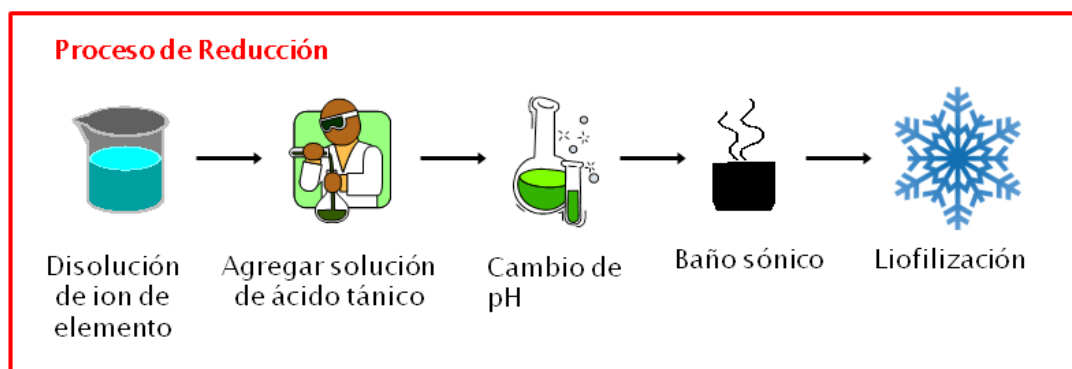


Figura II.1 Gráfico sobre el proceso de síntesis de reducción asistida con ácido tánico a temperatura ambiente. La reacción se realiza en medios acuosos, asimismo el pH y la cavitación controlan el tamaño y dispersión de nanopartículas mientras que la liofilización frena completamente la reacción.

II.2.2 Nanopartículas de β -Gadolinio (β -Gd) y Óxido de Gadolinio (Gd_2O_3) dopadas con Europio (Eu) y Nanopartículas de Óxido de Europio (EuO).

Para sintetizar las nanopartículas basadas en Gd dopadas con Eu y EuO, se realizó una disolución con una concentración de 3 mM de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich MW 451.36 99.999%) y una disolución con una concentración de 3 mM de Nitrato de europio pentahidratado ($Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, Sigma Aldrich MW 428.06 99.9% con trazas de metales) en 15 ml de agua desionizada y se preparó una disolución con una concentración de 0.045 mM de ácido tánico ($C_76H_{52}O_{46}$) (Sigma Aldrich MW 1701.20 Zn \leq 0.005%, metales pesados \leq 0.003%) también en 15 ml de agua desionizada. Además, se preparó una disolución con una concentración de 0.1 M de NaOH (J.T. Baker MW 40.00 98.4%) en 5 ml de agua desionizada para regular el pH de la síntesis.

Para autoensamblar las nanopartículas se colocaron 15 ml de disolución de $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en un matraz de fondo plano en constante agitación, posteriormente se añadieron 15 ml de la disolución de ácido tánico para β -Gd y Gd_2O_3 ; y en el caso de EuO, se utilizaron 15 ml de $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ con 15 ml de ácido tánico.

Para las nanopartículas híbridas, parte de la disolución de Gd se reemplazó por disolución de Eu en 50% para $GdEu$ y 5% para $Gd@Eu$. A cada muestra se añadió NaOH hasta que alcanzaron pH 11 y se sonicaron durante 5 minutos con la intención de activar todos los sitios de agrupamiento. Para detener el crecimiento de las nanopartículas, la disolución se congeló en nitrógeno líquido y finalmente se liofilizó hasta que se secó por completo, obteniendo un polvo de nanopartículas.

II.3 Parámetros y metodología de caracterización

II.3.1 Microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) y transformada de Fourier (FFT)

Con la intención de caracterizar las nanopartículas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), los polvos obtenidos de la liofilización se suspendieron en etanol y se diluyeron para obtener una disolución transparente. A continuación, se colocó una gota de la solución de nanopartículas sobre una rejilla de cobre TEM cubierta con una capa de carbono y se protegió hasta que se seca. Las micrografías TEM se tomaron en un dispositivo JEOL JEM-2010F FasTem a 200 keV con equipo analítico de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX), lo que permitió la identificación de la composición de las nanopartículas. En la Figura II.2 se observa el ejemplo de una nanopartícula con estructura.

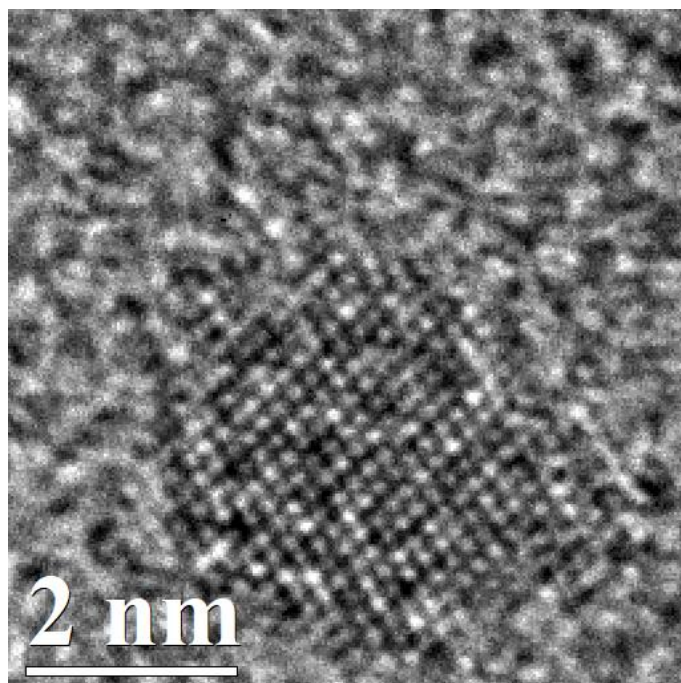


Figura II.2: Ejemplo de nanopartícula de β -Gd con estructura en alta resolución. Los puntos que se observan en la mitad de la micrografía son átomos de Gd.

Sobre la sección de la imagen que tiene información cristalográfica (en este caso la nanopartícula), se procesa mediante el software Gatan 3.7.0¹⁰⁶, obteniendo una transformada rápida de Fourier (FFT, *fast Fourier Transformation*) del sistema. Como ejemplo, se usó la Figura II.2 para obtener su FFT, el resultado se observa en la Figura II.3, esto genera un el difractograma virtual.

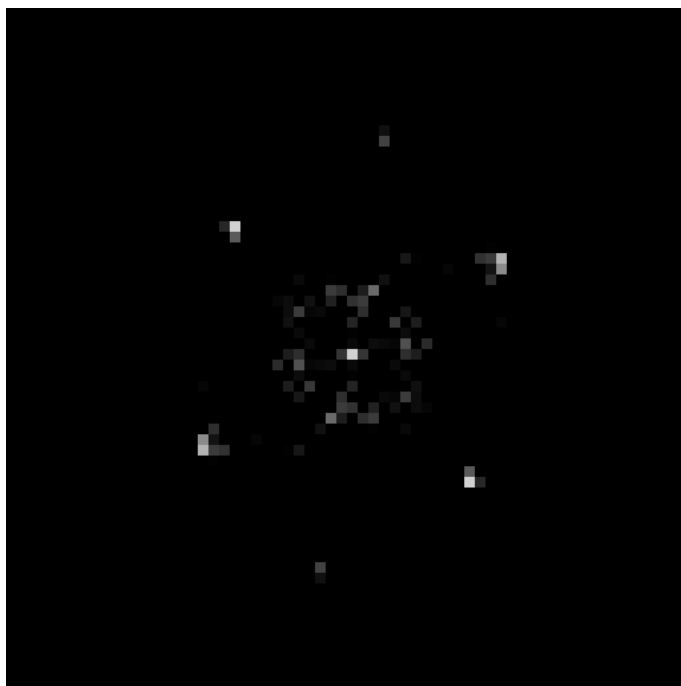


Figura II.3: Ejemplo de FFT/diffractograma virtual de nanopartícula de β -Gd mostrada en Figura II.2, cada punto representa una difracción en el espacio recíproco. Esta información permite conocer las características cristalográficas del sistema puntualmente.

Con el diffractograma obtenido, es posible identificar la estructura cristalina. Para lo cual se usó el software desarrollado en el grupo de trabajo ¹⁰⁷, en el cual se busca la mejor solución matemática con varias bases de datos provenientes de tablas cristalográficas ^{108,109}. La información que el software requiere es la posición de las difracciones en el espacio recíproco, los cuales corresponden a los puntos brillantes fuera del centro. A continuación, el software calcula las mejores soluciones matemáticas e indexa para conocer las mejores posibles soluciones que corresponden a sistemas cristalográficos. Un ejemplo del resultado final se observa en la Figura II.4. Para determinar una estructura se analizaron la mayor cantidad posible de nanopartículas con estructura, esto es debido a que los resultados con resolución atómica son escasos.

II.3.2 Difracción de rayos X para polvos (PXRD)

Los espectros de difracción de rayos X en polvo (PXRD) se tomaron en un PXRD D8 Advance Bruker AXS usando radiación de cobre (Cu $K\alpha$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Los espectros se toman en una geometría de ángulo de 2θ en un rango de 4° a 130° con pasos de 0.019° , el cual es comparado con las tablas cristalográficas mencionadas anteriormente. Aproximadamente 10 mg de muestra fue colocado en porta muestras para difracción, para cada caso.

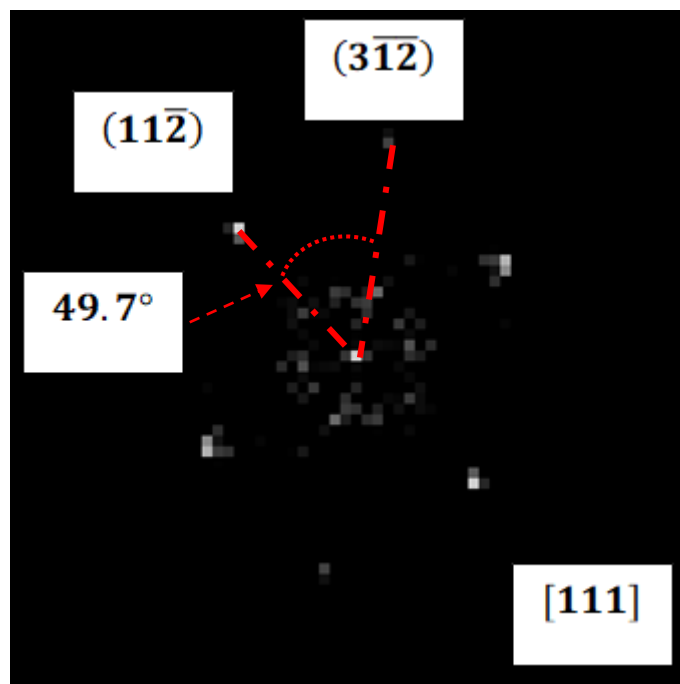


Figura II.4: Ejemplo de FFT/difractograma virtual de nanopartícula de β -Gd mostrada en Figura II.2. En este caso, el análisis mediante el software nos ha brindado los puntos cristalográficos en espacio recíproco correspondientes a planos en el espacio real, asimismo, calculó el eje de zona del material.

II.3.3 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se tomaron en un dispositivo Thermo Scientific DXR Raman Microscope con una excitación láser de 633 nm, donde el polvo que contiene las nanopartículas se colocó sobre un portaobjetos de vidrio con cinta de carbón para fijar la muestra, después se tomaron 5 puntos diferentes por muestra y se realizó un promedio de las zonas para obtener un espectro promedio de la muestra.

II.3.4 Espectroscopía FTIR

La espectroscopía FTIR se realizó en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 y una célula Praying Mantis™ DRIFT de Harrick Scientific Products, INC. Los espectros se tomaron a partir de 128 exploraciones con una resolución de 4 cm^{-1} . Aproximadamente se tomaron 20 mg de polvo liofilizado de nanopartículas para realizar la toma del espectro por cada muestra, la cual se mezcló con KBr (Bromuro de potasio) para obtener una amplificación de la señal en la muestra.

II.3.5 Absorción UV-Vis-NIR

Los espectros de absorción *UV-Vis-NIR* se tomaron en un espectrofotómetro de doble haz marca Evolution 201 UV-Visible. Las nanopartículas se disolvieron en agua desionizada. Para reducir la intensidad de absorción, se tomó solamente 2 gotas de la disolución de nanopartículas y fueron agregadas a 3 ml de agua desionizada en cubetas rectangulares de cuarzo Perkin Elmer de 10 mm de caras planas paralelas, y se obtuvieron espectros de absorbancia de 900 a 190 nm.

II.3.6 Luminiscencia

Los espectros de luminiscencia se tomaron en un dispositivo Perkin Elmer con una excitación de 290 nm en una celda de cuarzo Perkin Elmer de 10 mm de caras planas paralelas. Las muestras fueron preparadas de manera similar a las muestras empleadas en absorción *UV-Vis-NIR*, debido a que son estudios complementarios.

II.3.7 Susceptibilidad magnética e histéresis en SQUID

Las mediciones magnéticas se tomaron en un modelo de dispositivo SQUID MPMS3. Para realizar las mediciones magnéticas se prepararon con las muestras en polvo. Dicho polvo fue colocado en un pequeño receptáculo de plástico, a continuación, se selló y se colocó en una pajilla resistente a bajas temperaturas. En cada caso se usó aproximadamente 10 mg. Sin embargo, para cada medición se normalizó cada sistema, esto se realiza al obtener la magnetización del sistema y se divide entre la masa de la muestra, con lo que se obtiene la magnetización normalizada (M/m , donde M es magnetización y m es la masa, dada en emu/g)

Para realizar estudios de susceptibilidad magnética (*ZFC-FC*), se realizó un barrido de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 2 K sin campo, después, se fijó un campo magnético de 1000 Oe, y se realizó un nuevo barrido de temperaturas de 2 K a 300 K, finalmente se volvió a enfriar la muestra hasta alcanzar una temperatura de 2 K, pero se mantuvo el campo de 1000 Oe.

Para realizar las mediciones de histéresis, se fijó una temperatura a la cual se analizarían las muestras, para este caso se fijó a 2 K. Posteriormente, se varió el campo magnético desde 0 hasta $\pm 80,000$ Oe, lo cual nos permitió conocer los ciclos de magnetización y desmagnetización de las muestras.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS

III.1 nanopartículas de β -Gadolinio (β -Gd) y Óxido de Gadolinio (Gd_2O_3)

III.1.1 Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)

III.1.1.1 Muestras sintetizadas a pH 5

La Figura 1 muestra nanopartículas sintetizadas mediante una reducción alcalina asistida por ácido tánico. La Figura III.1(a) muestra una alta población de nanopartículas envueltas por taninos residuales, lo que dificulta su análisis y no permite obtener imágenes claras de las nanopartículas. Mientras que la Figura III.1(b) presenta un EDX representativo; a pesar de la presencia de otros elementos en la muestra, como C, Na, Si, K, Ca, O y Cu, fue posible identificar la presencia principal de Gd, con lo que muestra parcialmente la composición de las nanopartículas. El C en la muestra corresponde principalmente a la cubierta de la rejilla y una parte residual de los taninos, mientras que el Cu a la rejilla de cobre. El Si son residuos provenientes de los viales de vidrio donde se sintetizaron las muestras, mientras que Na corresponde a los residuos generados durante la síntesis, K y Ca fueron impurezas de los principales reactivos.

La Figura III.1(c) muestra una nanopartícula donde se puede observar su morfología y tamaño. Mediante el proceso previamente explicado en la sección de metodología y caracterización, de la sección de esta imagen mostrada en la Figura III.1(c), obtuvimos su FFT (Figura III.1(d)), la cual se indexó con el software de indexación referenciado ¹⁰⁷, y a continuación fueron usadas tablas cristalográficas conocidas para identificar las fases del material ^{108,109}. Con todos estos datos, el software pudo determinar esta muestra corresponde a una estructura cristalina de Gd_2O_3 con estructura BCC $Ia\bar{3}$ (206), resultados que fueron corroborados más adelante por difracción de rayos X (PXRD).

III.1.1.2 Muestras sintetizadas a pH 8

La Figura III.2(a,c,e) muestran imágenes de nanopartículas obtenidas, mientras que la Figura III.2(b) muestra un EDX representativo. Al igual que en el caso anterior, se encontró la presencia de C, Si, K Ca y Cu como elementos acompañantes. Del análisis de las nanopartículas a través de HRTEM/FFT, el ajuste propuso dos estructuras diferentes, en 2(d) se encontró una estructura metálica a β -Gd BCC $Im\bar{3}m$ (229) correspondiente a la nanopartícula de la Figuras III.2(c). Por otro lado, en 2(f) se encontró Gd_2O_3 $Ia\bar{3}$ correspondiente a la nanopartícula de la Figuras III.2(e). Este resultado llama la atención debido a que es complicado obtener fases de lantánidos metálicos.

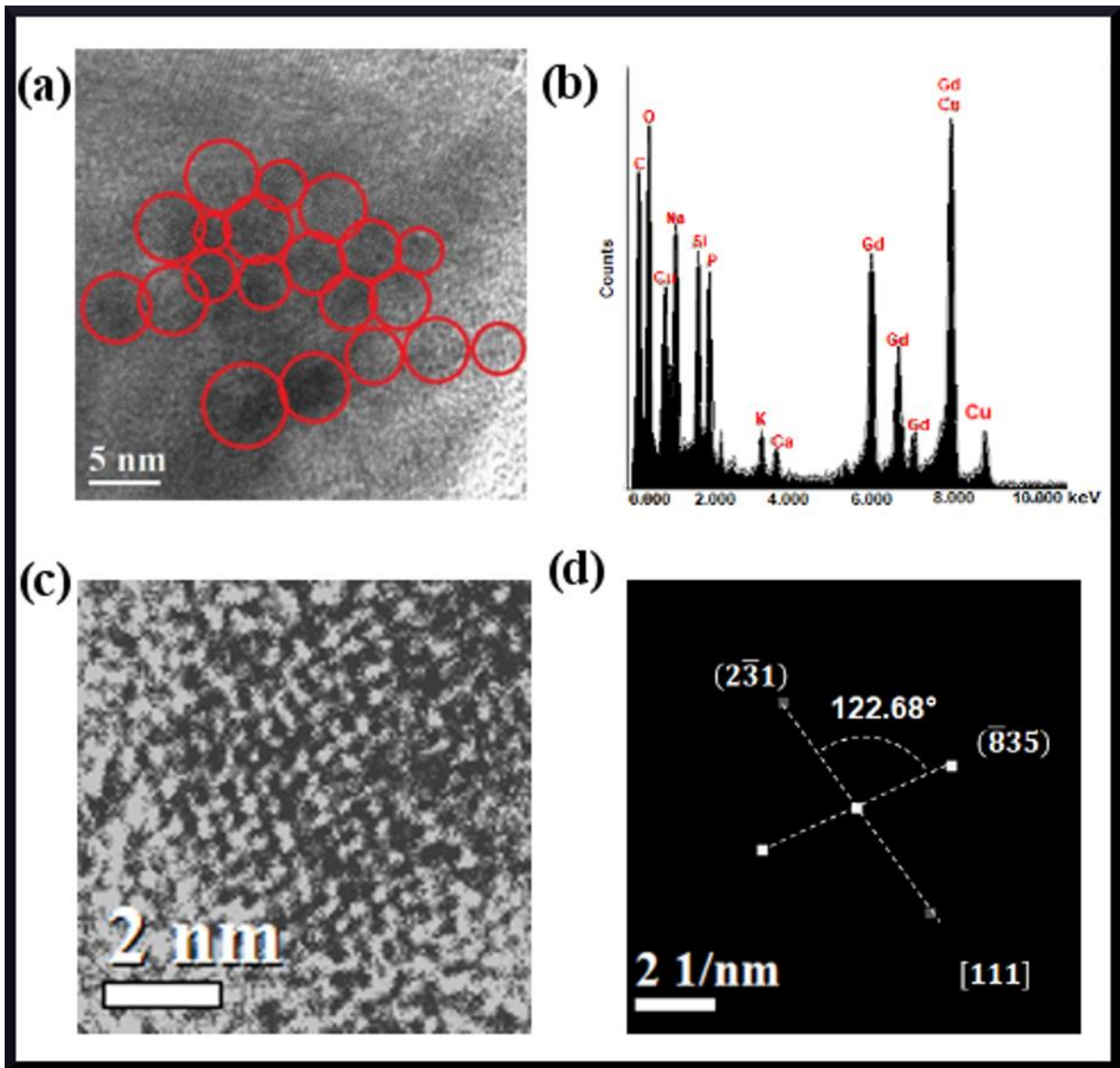


Figura III.1. Nanopartículas de Gd_2O_3 sintetizadas en pH 5: (a) Vista global de nanopartículas encerradas en ácido tánico, (b) EDX, (c) micrografía nanopartícula Gd_2O_3 HRTEM, (d) FFT de nanopartícula Gd_2O_3 .

III.1.1.3 Muestras sintetizadas a pH 9 y pH 11

La presencia dos diferentes fases en nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 en pH 8, motivó a investigar más profundamente si era posible conseguir las mismas nanopartículas en diferentes condiciones, ya que no quedaba claro si esto era específico para este pH.

Se sintetizaron dos muestras de nanopartículas más, una a pH 9 (Figura III.3) y otra a pH 11 (Figura III.4), con el propósito de comprender las condiciones del auto-ensamblaje.

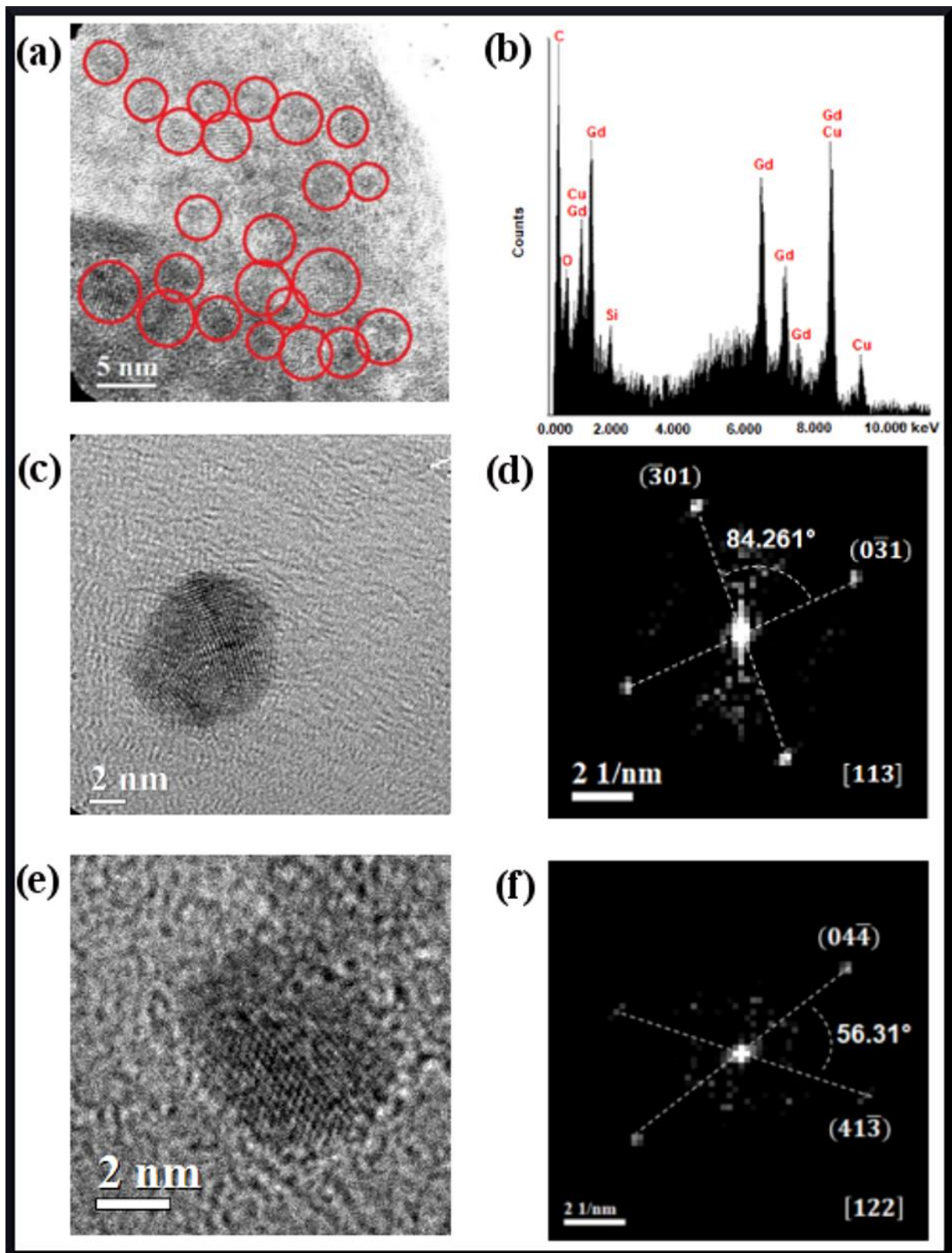


Figura III.2. Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 sintetizadas en pH 8: (a) Vista global de nanopartículas encerradas en ácido tánico, (b) EDX, (c) micrografía de β -Gd nanopartícula HRTEM, (d) FFT de nanopartícula β -Gd, (e) micrografía de Gd_2O_3 nanopartícula HRTEM, (f) FFT de nanopartícula Gd_2O_3 .

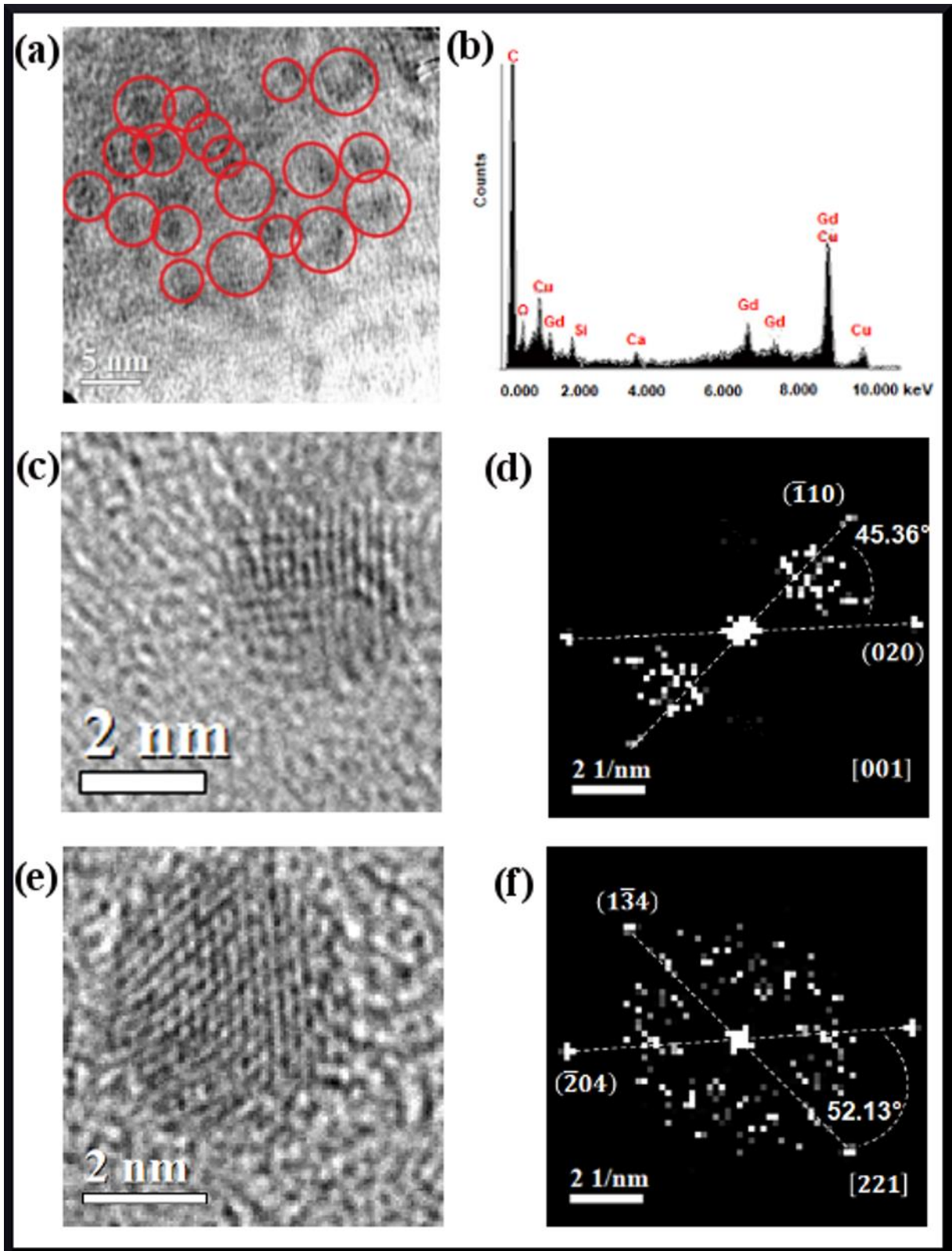


Figura III.3. Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 sintetizadas en pH 9: (a) Vista global de nanopartículas encerradas en ácido tánico, (b) EDX, (c) micrografía de β -Gd nanopartícula HRTEM, (d) FFT de nanopartícula β -Gd, (e) micrografía de Gd_2O_3 nanopartícula HRTEM, (f) FFT de nanopartícula Gd_2O_3 .

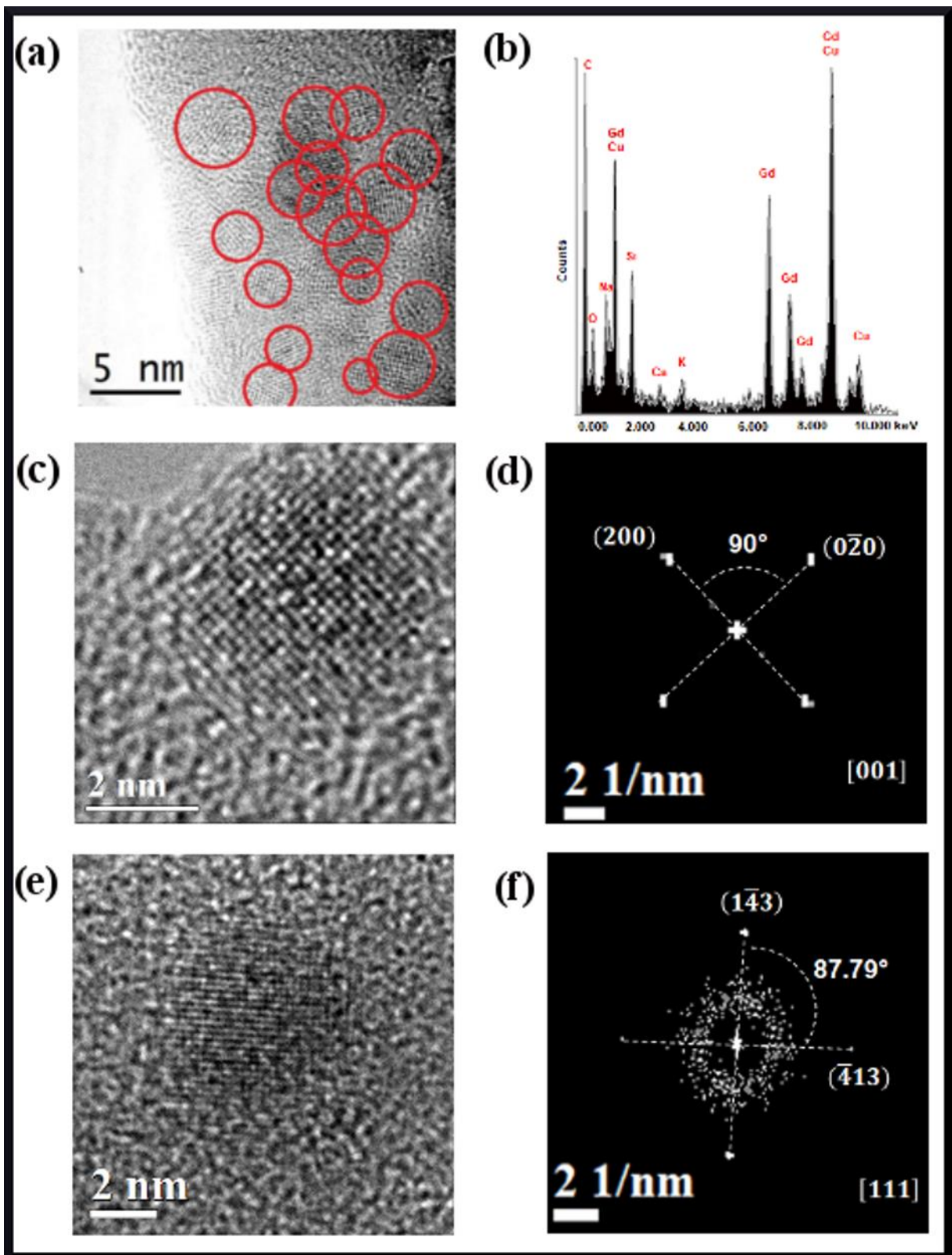


Figura III.4. Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 sintetizadas en pH 11: (a) Vista global de nanopartículas encerradas en ácido tánico, (b) EDX, (c) micrografía de β -Gd nanopartícula HRTEM, (d) FFT de nanopartícula β -Gd, (e) micrografía de Gd_2O_3 nanopartícula HRTEM, (f) FFT de nanopartícula Gd_2O_3 .

Los resultados en pH 9 y 11 fueron similares al pH 8, ya que en ambas muestras se encontró una densa distribución de partículas y en su EDX la presencia de Gd, con casi los mismos elementos acompañantes (C, Si, K, Ca, O y Cu). Asimismo, en el pH 11 se detectó una presencia clara de Na, debido a la cantidad de iones OH⁻ agregados para obtener un pH de 11.

Las fases β -Gd BCC $Im\bar{3}m$ (229) y $Gd_2O_3 Ia\bar{3}$ se presentaron en ambas muestras, lo que indicó que en todos los casos es posible obtener Gd_2O_3 . Sin embargo, la fase metálica β -Gd nos llamó la atención, debido a la alta tendencia de los lantánidos a ser oxidados; por lo tanto, se requirió más información para comprender estas nanopartículas.

III.1.1.4 Distribución de tamaños

A partir los resultados de *HRTEM*, se evaluó la distribución del tamaño estadístico para todas las muestras. Para cada muestra, se seleccionaron y se midieron al menos 150 nanopartículas y se construyó un histograma de clase normalizado para cada pH. Los resultados se muestran en la Figura III.5. Se realizaron 4 síntesis por pH.

Para partículas sintetizadas a pH 5, se encontró un tamaño mínimo de 1.86 nm y un máximo de 8.15 nm. La media, mediana y moda fueron similares con valores de 4.27 nm, 4.26 nm y 4.26 nm correspondientemente. Mientras que la desviación estándar muestra una dispersión de 1.34 nm. Estos resultados nos muestran que las nanopartículas encontradas en este pH tienen un amplio rango de tamaños, por lo que no se puede asegurar que exista un control de tamaño. Esto se ve reflejado claramente en la desviación estándar con valor de 1.34 nm.

Las partículas sintetizadas a pH 8 muestran un mayor tamaño mínimo y máximo comparado con pH 5 de 2.03 nm y 8.34 nm correspondientemente. Mientras que la media, mediana y moda presentaron valores de 3.64 nm, 3.48 nm y 2.73 nm. Estos valores nos indican que comienza a aparecer una compactación en el tamaño de las nanopartículas. Asimismo, la desviación estándar se reduce en comparación, adquiriendo un valor de 1.01 nm. Esto es una señal que al incrementar el pH las nanopartículas comienzan a tomar tamaños similares.

En el caso de partículas sintetizadas a pH 9 se observa un fuerte incremento en las nanopartículas más pequeñas encontradas presentando un tamaño de 2.82 nm mientras que las partículas más grandes encontradas adquirieron tamaños de 5.51 nm, las cuales son de mucho menor tamaño que las anteriores. Los valores de media, mediana y moda encontrados fueron 4.21 nm, 4.23 nm y 3.71 nm. Con respecto a la gráfica de barras para pH 9 es posible interpretar que el rango de valores de nanopartículas se ha cerrado con respecto a los casos anteriores, lo cual se observa en la desviación estándar, cuyo valor es de 0.621 nm.

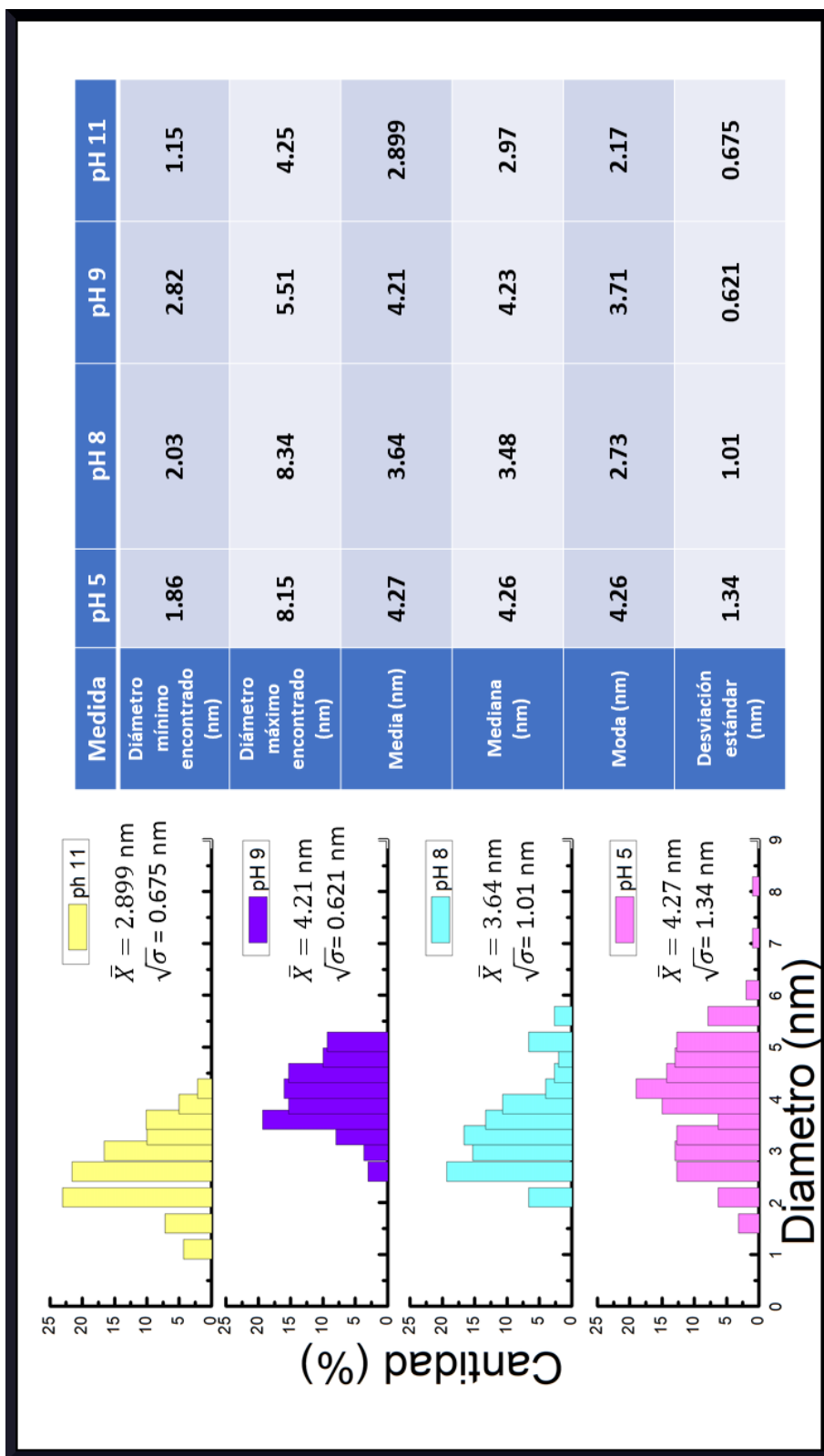


Figura III.5. Distribución del tamaño para las nanopartículas de Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 sintetizadas a diferentes pH. En la imagen se muestran las medidas de tendencia central media, mediana y moda, así como el mínimo y máximo tamaño registrados. Finalmente, la desviación estándar se muestra para observar la dispersión de los diámetros respecto a la media.

Para las nanopartículas sintetizadas en pH 11 se muestra que el tamaño mínimo y máximo ha cambiado radicalmente a 1.15 nm y 4.25 nm respectivamente. Al comparar esta muestra con las demás se observa una clara tendencia de reducción de tamaño para el pH más alto. Los valores de media, mediana y moda presentes para esta muestra fueron de 2.899 nm, 2.97 nm y 2.17 nm, lo cual respalda la hipótesis de reducción de tamaño debido al pH. Finalmente, la desviación estándar muestra un valor de 0.675 nm, el cual corresponde al segundo valor más pequeño.

A partir de estos resultados es posible generar una gráfica de tendencia de tamaño contra pH, la cual se muestra en la Figura III.6. En esta se muestra un resumen de los cambios que las nanopartículas presentan al modificar el pH con el que se sintetizan. La primera impresión de la gráfica es caótica, debido a que no se observa una tendencia del tamaño respecto al pH. Sin embargo, en todas las medidas se muestra un cambio radical de pH 9 al pH 11. Lo cual corresponde también con la pKa del ácido tánico, cuyo valor es de 10.2¹⁰.

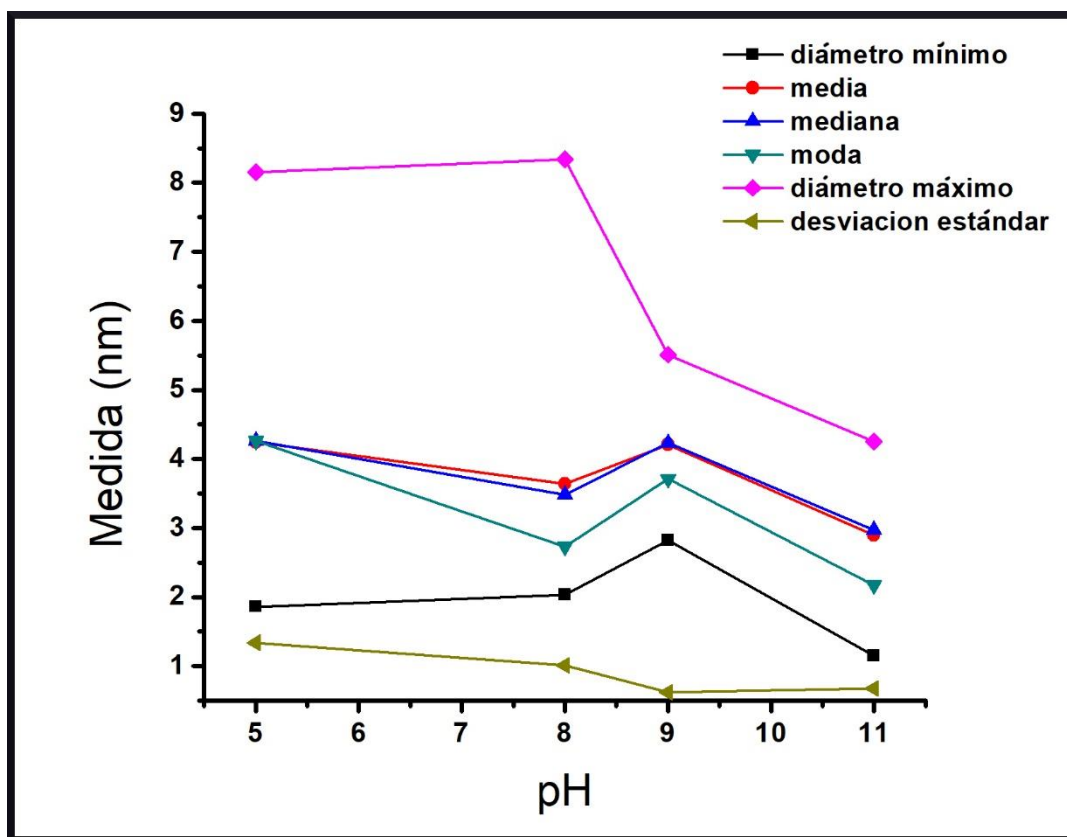


Figura III.6: Gráfica de tendencias de tamaño contra pH, inicialmente parece que no existe una relación entre ellas, hasta observar el drástico cambio que se presenta del pH 9 al pH 11, el cual también corresponde con la máxima liberación de electrones en la reacción.

De trabajos publicados previamente ^{1,38-43}, se sabe que es necesario la adición de energía para promover la aglomeración de átomos hacia las nanopartículas, lo cual se debe a la estructura electrónica de los elementos de las tierras raras ¹¹¹. En este caso, se trabajó a presión atmosférica, a temperatura ambiente constante, fue usado el ácido tánico como agente reductor y fue utilizado el proceso de sonicación para promover el crecimiento de las nanopartículas. A medida que el pH crece, aumenta la localización de sitios activos en donde el Gd metálico (0) se presenta y se promueve la formación de nanopartículas. Sin embargo, para dar una mejor interpretación a estos resultados, son necesarias más técnicas de caracterización.

III.1.2 Difracción de rayos X para polvos (PXRD)

La Figura III.7 muestra los patrones de difracción de rayos X para polvos (Powder X Ray Diffraction, *PXRD* por sus siglas en inglés) de las diferentes nanopartículas sintetizadas en pH 5, 8, 9 y 11. En cada caso la fase de óxido Gd_2O_3 se localizó con difracciones que corresponden con grupo espacial $Ia\bar{3}$ con estructura tipo BCC. Un resultado interesante es que en las muestras de pH 8, 9 y 11 se encontró la componente de la fase metálica. Esta fase metálica le corresponden difracciones de β -Gd con grupo espacial $Im\bar{3}m$ (229) con estructura BCC. Como era de esperar, se encontró que existe una fase mixta de ambas nanopartículas: metálica y óxido.

Como se muestra en la Figura III.7(a), los reactivos NaOH y $Gd(NO_3)_3$ se encontraban presentes. A medida que el pH se incrementaba también aumenta la presencia de NaOH. Mientras que la aparición repentina de la fase Gd metálica no puede interpretarse directamente. Esta síntesis provocó que los iones Gd^{3+} se redujeran a Gd(0) con la ayuda del ácido tánico. Cuando se añadió NaOH a la disolución de $Gd(NO_3)_3$ mezclada con tanino, se generó deprotonación del ácido tánico. Como consecuencia, los iones de Gd^{3+} se redujeron a Gd(0), lo cual provocó el auto-ensamblarse de cúmulos entre iones Gd(0), esto desencadenó una competencia entre los sitios activos de Gd(0) y el oxígeno. A medida que los cúmulos se fusionaron en nanopartículas, la energía de la superficie aumentó y el oxígeno se promovió para unirse a la superficie del cúmulo ¹¹¹⁻¹¹³.

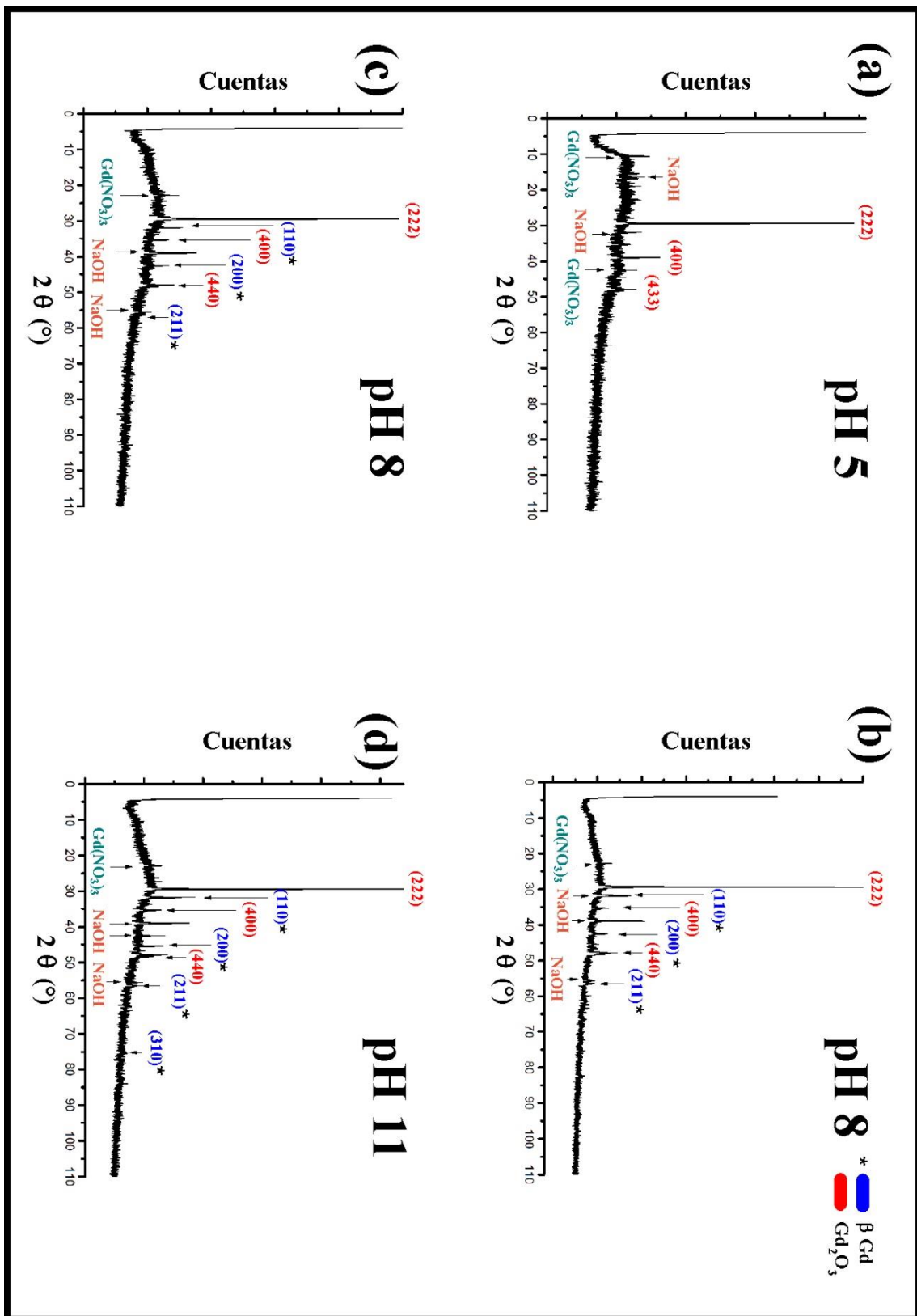


Figura III.7: Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 XRD sintetizadas en (a) pH 5, (b) pH 8, (c) pH 9, (d) pH 11. De pH 5 a pH 11 es claramente apreciable la disminución de las concentraciones no reducidas, $Gd(NO_3)_3$, y el crecimiento en presencia de NaOH.

Al inicio de la reacción se añade la disolución iónica a la disolución de ácido tánico obteniendo un pH alrededor de 4; aparentemente, nuestro agente reductor no proporcionó suficientes electrones libres al sistema para generar la reducción de iones. A continuación, la reacción se aceleró al modificar el pH, variándolo en el rango de 5 a 11. El procedimiento de disociación de electrones comenzó en el momento que las disoluciones se exponen a un medio básico; en este caso, el proceso fue promovido por el catalizador (NaOH). Al alcanzar un pH de 5 el sistema comienza a evolucionar, de tal suerte que los iones de Gd(0) comienzan a formar nanopartículas, eso se ve reflejado en la presencia del efecto Tyndall en las disoluciones.

Esto es debido a que la primera deprotonación del ácido tánico se presenta en un pH alrededor de 5¹¹⁰. Al ser una de las liberaciones menos intensas, la generación de electrones libres en el medio no es suficiente para rápidamente reducir los iones Gd³⁺ a Gd(0); esto promovió la formación de Gd₂O₃, debido a que el oxígeno presente en la disolución acuosa no tenía mucha competencia para ocupar los sitios reactivos. Por lo tanto, tuvo la oportunidad de acoplarse más fácilmente con Gd(0) para construir fácilmente cúmulos y nanopartículas de Gd₂O₃, debido a su alta estabilidad energética⁹⁴. Sin embargo, en el resto de las muestras se fomentó una promoción diferente debido a la liberación mayor de electrones libres. Como resultado del súbito aumento en el pH en un rango de 8 a 11. Para estos casos se obtuvieron nanopartículas de β-Gd y Gd₂O₃; una posible explicación es que los iones Gd³⁺ fueron reducidos a Gd(0) rápidamente, sobrepoblado el sistema. Posteriormente, los átomos de Gd(0) tuvieron una tendencia más fuerte a unirse con otros Gd(0) en grupos similares a los metálicos, debido a la afinidad metálica¹¹¹. La constante de acidez de disociación (pKa) para ácido tánico para la liberación máxima de electrones es de 10.2 por lo que a pH 11 podemos esperar la reducción máxima¹¹⁰. Esto generó una inducción de estados electrónicos que provocan una reducción de iones Gd³⁺ mediante la liberación de electrones libres del tanino al medio, como consecuencia del incremento del pH al utilizar una base (NaOH) como catalizador para activar la reacción.

Adicionalmente, se promovió la liberación altamente localizada de energía mediante la ultrasonicación (cavitación)^{101,114-116}. Este método fue usado para incrementar energía al sistema, evitando subir la temperatura de manera global. Este procedimiento alteró las propiedades electrónicas de los iones Gd³⁺ a un nivel local, debido al aumento súbito de la energía, acelerando la reacción de reducción a iones metálicos. En proceso de cavitación^{101,114}, la energía localizada fue liberada debido a la interacción de las fuerzas Bjerknes en la ruptura de burbujas¹¹⁵. Esto provoca eventos altamente energéticos con una temperatura alrededor de 1600-9500 K, con una presión cercana a 300 bar, una duración de aproximadamente 1 ns y con una velocidad de enfriamiento superior a 10¹² K/s¹¹⁶.

Este proceso promueve la tasa de segregación en nanopartículas sin modificar la muestra en su totalidad. Lo que nos permite mantener las propiedades de las nanopartículas sin alterar su estructura. Debido a estos eventos tan energéticos, los cúmulos generados mediante la síntesis pudieron servir como semillas para la obtención de nanopartículas. Dichas fueron sintetizadas en todos los pH, presentando la fase $Gd_2O_3 Ia\bar{3}$. Esto era esperado, debido a que las nanopartículas se sintetizaron en condiciones atmosféricas normales y temperatura ambiente (considerando condiciones normales a la altura de la ciudad de México con una temperatura promedio de 20°C), con los reactivos disueltos en agua desionizada. Sin embargo, fue una sorpresa encontrar nanopartículas con estructura de β -Gd $Im\bar{3}m$, debido a la reactividad de los lantánidos en un medio tan oxidante como lo es el agua desionizada. Por lo tanto, este proceso de síntesis mostró el potencial de inducir el crecimiento preferencial de la fase $Gd_2O_3 Ia\bar{3}$ en pH 5 y para pH con valores mayores o iguales a 8 se promovía el crecimiento de β -Gd $Im\bar{3}m$ y $Gd_2O_3 Ia\bar{3}$.

III.1.3 Espectroscopia Raman e Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En los resultados de los estudios de *TEM* y *PXRD*, se mostraron nanopartículas con fases cristalinas β -Gd $Im\bar{3}m$ y $Gd_2O_3 Ia\bar{3}$. Sin embargo, caracterizaciones adicionales fueron necesarias para comprender mejor los resultados. En este caso, las espectroscopías Raman e infrarrojo con transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared, *FTIR* por sus siglas en inglés) fueron los estudios más apropiados, ya que permiten determinar la existencia de fases cristalinas a través de vibraciones de la red cristalina. Asimismo, nos permitieron identificar algunas moléculas unidas a la superficie de las nanopartículas.

El análisis detallado mediante espectroscopia Raman se presenta en la Figura III.8 y la Tabla III.1. Por cada figura se realizó un análisis profundo en la zona de interés amplificada para las vibraciones localizadas entre 200-1000 cm^{-1} . Un resultado interesante de nuestras muestras es que se parecían a los quelantes Gd(III) ²¹. Debido a que el proceso de síntesis utiliza taninos como agente reductor, éste deja residuos orgánicos sobre la superficie de las nanopartículas que las envuelven y protegen. Esto es debido a la descomposición del ácido tánico mediante al incremento en la alcalinidad, lo que promovió la deprotonación del tanino cambiando su estructura molecular; lo que permitió a los electrones liberarse en el medio acuoso reducir los iones Gd^{3+} . Al mismo tiempo, las estructuras carbonosas residuales se unieron a la superficie de las nanopartículas mediante interacciones débiles. Las vibraciones representativas de las estructuras carbonosas aparecieron desde 724 cm^{-1} . También aparecieron otras vibraciones interesantes en esa región, como el caso de 724±5, 746, 852, 978±2 cm^{-1} , que representan modos de estiramiento entre Gd-O-C y 1041 ± 3 cm^{-1} donde se localizó un modo de flexión debido a la presencia de NO_2 , esto solo apareció a pH 5, que se alineó con los resultados de *PXRD*.

A medida que el pH aumenta, el modo NO₂ desaparece; debido a algunos iones empalmados (NO₃)⁻¹ que quedaron atrapados en la estructura carbonosa. A 1064±3 cm⁻¹, se encontró otro modo de flexión relacionado con (NO₃)⁻¹. En este caso, un modo de estiramiento asimétrico se relaciona con la presencia de restos de Gd(NO₃)₃, y a la par disminuyó su presencia a medida que aumentaba el pH. Además, cuando se redujeron los iones Gd³⁺ mediante la deprotonación del ácido tánico^{47,48}, algunas moléculas orgánicas se unieron a las nanopartículas como un subproducto de nuestro proceso de síntesis. En biomedicina estos tipos de moléculas orgánicas se usan comúnmente como quelantes^{16,17,21}, por lo tanto, su biocompatibilidad podría aumentar.

Para identificar las vibraciones reportadas en nuestros resultados, se emplearon diferentes referencias^{21,41,117-126}. En este trabajo se presenta una tabla con los picos más relevantes. Para cada caso, se analizaron los casos de unión estructural y química. Junto a cada frecuencia, se representa un factor de intensidad correspondiente de la siguiente manera: vs: muy fuerte, s: fuerte, m: medio, w: débil, vw: muy débil, br: ancho. Los tipos de vibración también se identificaron de la siguiente manera: modos activos Raman Ag, Eg, Fg, F2g y Ag + Eg, ν : estiramiento, δ : flexión, ρ : balanceo, γ : meneo, s: simétrico, como: asimétrico. Gd-O es una vibración de la fase Gd₂O₃, y Gd(0) es una vibración de Gd metálico. Naturalmente, si este tipo de biomoléculas son nativas de nuestras muestras, es posible que podamos utilizarlas como un agente de recubrimiento biológico, en lugar de quemarlas o eliminarlas como lo hicieron en otros procesos^{1,41,42}. Estas moléculas similares a los quelantes son mostradas en la Tabla III.1.

Tabla III.1: análisis de vibración de espectroscopia Raman.

Desplazamiento Raman				Tipo de Vibración	Referencias
cm ⁻¹					
pH 5	pH 8	pH 9	pH 11		
180 s	180 vs	178 s	181 s	Gd - O (Fg)	117,118
-	-	223 w	223 w	Gd - O (Ag)	119
-	-	234 w	230 w	Gd - O (Ag)	120
-	-	239 w	231 w	Gd - O (Ag)	120,121
378 w	-	-	376 w	Gd - O (Ag)	117,122
372 w	386 w	389 m	385 w	Gd - O (Fg)	41,121
-	391 br w	-	394 m	Gd(0) (Fg)	123
-	403 w	-	401 m br	Gd - O (Ag)	119,121
-	413 w	415 m br	415 m	Gd - O (Ag+Fg)	41,118-120
-	426 w	-	438 m	Gd - O (Eg)	119,124
446 w	448 br w	442 m	442 m	Gd - O (Ag+Fg)	41,117 ,119,120
-	453 w	-	454 m br	Gd - O (F2g)	125
-	469 w	467 w	468 m	Gd - O (F2g)	41,124,125
483 w	482 w	483 w	482 w	Gd - O (Ag)	41,119,121
-	506 w	-	497 w	Gd(0) (Fg)	123
513 m	518 w	515 m br	518 m	Gd - O (Ag)	125
532 m	-	-	532 m	Gd - O (Ag)	123
548 br	-	545 m br	-	Gd(0) (Ag)	123
557 br	558 w	556 br m	561 m	Gd - O (Fg)	122,125

-	562 br w	-	-	Gd - O (Fg)	117,120
-	578 w	577 m	576 w	Gd - O (F2g)	118
-	585 w	583 w	580 w	Gd(O) (Fg)	119,121,123,125
-	-	-	602 w	Gd - O (Ag+Eg)	119
-	-	718 w	718 w	Gd - O (F2g)	125
724 m	721 m	-	-	$\nu(\text{Gd-O})$ (carboxilico)	21
746 m	-	-	-	$\nu(\text{Gd-O})$ (carboxilico)	21
750 s	-	755 w	756 w	$\nu(\text{C-C}) + \rho(\text{CH}_2) + \gamma(\text{OH})$	21
764 w	-	-	-	Gd - O (F2g)	125
776 w	-	-	-	Gd - O (F2g)	125
800 m	-	-	-	$\delta(\text{ONO})$	21
837 vs	-	-	-	$\delta(\text{O-C=O}) + \delta(\text{C-O}) + \rho(\text{CH}_2) + \nu(\text{NO}_2)$	21
852 w br	-	-	-	$\nu(\text{Gd-O})$ (carboxilico)	21
943 m	944 w	944 m br	946 m	$\nu(\text{C-C}) + \rho(\text{CH}_2) + \gamma(\text{OH})$	21
960 br	956 w	955 m	-	$\nu(\text{C-C}) + \rho(\text{CH}_2) + \gamma(\text{OH})$	21
-	965 w	964 m	963 m	$\nu(\text{C-C}) + \rho(\text{CH}_2) + \gamma(\text{OH})$	21
-	980 w	978 w	977 w	$\nu(\text{Gd-O})$ (carboxilico)	21
999 m	996 w	996 m	996 m	$\nu(\text{C-C}) + \rho(\text{CH}_2) + \gamma(\text{OH}) + \nu(\text{CCCC}) + \delta(\text{CCH})$	21
1041 vs	-	-	-	$\delta(\text{NO}_2)$	21
1063 vs	1063 vs	1064 vs	1065 s	$\nu(\text{NO}_3)$	21
1193 br m	1190 br m	1204 br s	1204 br s	Transferencia de carga	
-	-	-	1237 br s	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C}) + \delta(\text{CH}_2)$	21
1350 br s	1346 br s	1352 br vs	1345 br vs	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{COO}^-)$	21
-	1381 vs	-	-	$\delta(\text{CCH}) + \gamma(\text{CH}_2) + \nu(\text{C-O})$	21
-	1490 br s	-	1495 br vs	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{COO}^-)$	21
-	1577 br s	1546 br vs	-	lg carbono	126
1606 vs	1695 br m	-	-	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	21
1704 br m	1709 m	1703 m	1694 br m	$\nu(\text{C=O})$	21
3071 vw	-	-	-	$\nu(\text{OH})$	21

En estos resultados se localizó una inesperada banda de carbono G a $1560 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ ¹²⁶. Esta indica una estructura carbonosa en la superficie de las nanopartículas. También se detectó una transferencia de carga a $1197 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ que no pertenecía a ninguna frecuencia de vibración, sino a la posible luminiscencia como una propiedad de transferencia electrónica propia del material. Esto también fue claramente apreciable en la Figura III.8, donde en todas las muestras se generó una pequeña señal de ruido debido a la fluorescencia, la cual compite con la eficiencia de Raman; sin embargo, fue un resultado interesante ya que a 633 nm el láser no debería tener suficiente energía para promover electrones a orbitales más energéticos. Sin embargo, para comprender la naturaleza de estas partículas otros experimentos ópticos fueron realizados más adelante.

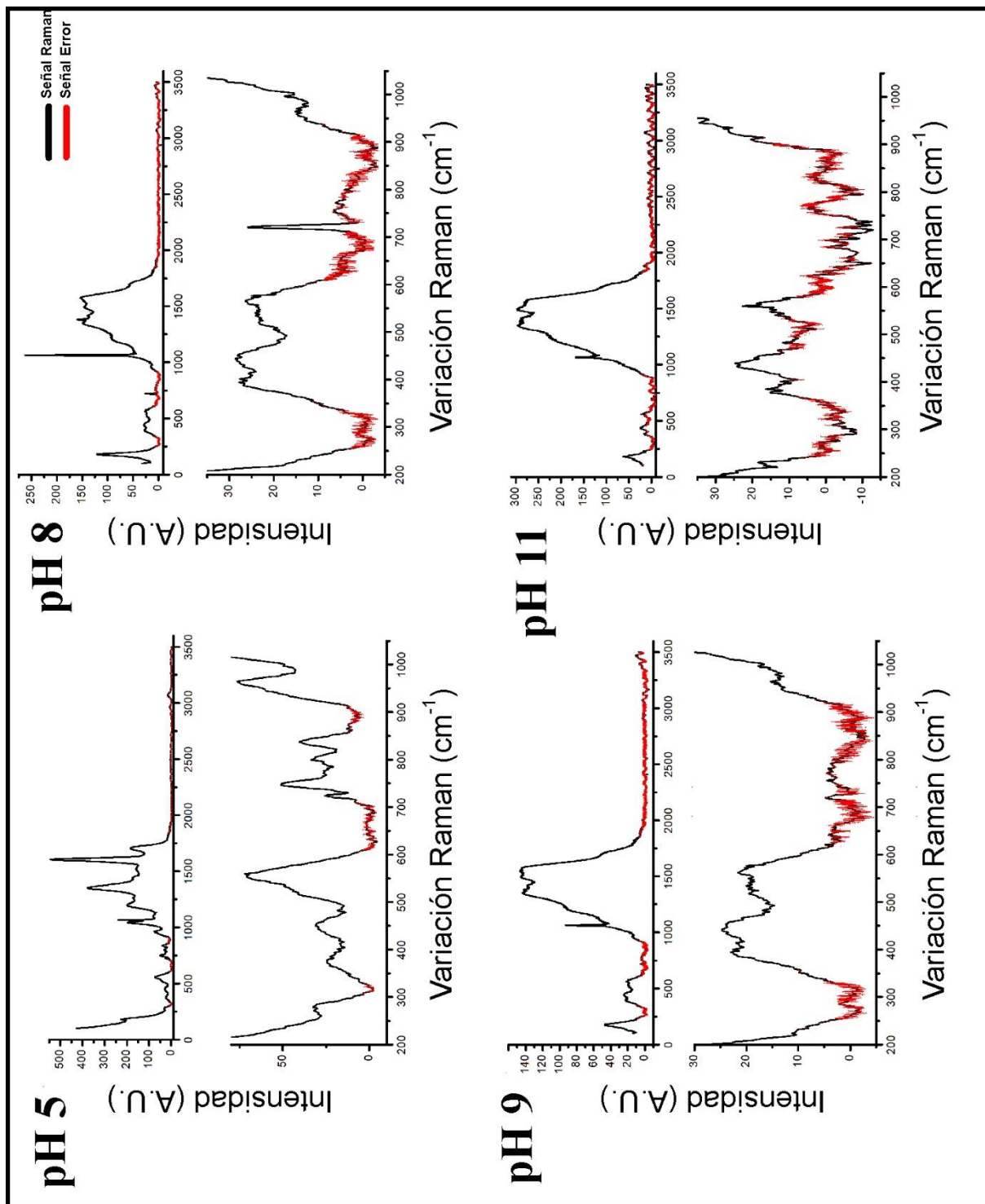


Figura III.8: espectro Raman de las nanopartículas de Gd - Gd₂O₃. La línea negra es la señal promedio de 5 puntos diferentes, mientras que la roja es la señal de error. En cada caso, en la parte superior presenta el espectro completo y debajo una zona ampliada de 200 a 1000 cm⁻¹, donde se pueden encontrar las vibraciones estructurales de Gd y Gd₂O₃.

Por otro lado, a frecuencias inferiores a 724 cm^{-1} encontramos la mayor parte de los modos vibratorios estructurales de $\beta\text{-Gd}$ y Gd_2O_3 . En este caso, $\beta\text{-Gd}$ está representado por un grupo espacial O_h y Gd_2O_3 un grupo espacial T_h . Debido a eso, algunas vibraciones se superponen. En todos los casos, a $180 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ se pudo observar claramente una fuerte vibración desde un modo F_g a partir de las interacciones de Gd-O en la estructura de tipo cristalino. Como se explicó anteriormente, en todas las muestras se detectó Gd_2O_3 . A medida que aumenta el pH, se intensificaron o desaparecieron diferentes modos. Esto se debe a la descomposición del ácido tánico en otras estructuras, lo cual genera un apantallamiento de las señales. Sin embargo, un claro incremento en el número de modos vibratorios se describió como una correlación del incremento de pH.

La Figura III.8(a) muestra que el pH 5 tuvo un comportamiento diferente, esto podría deberse a la diferente velocidad de formación de nanopartículas como se observó en los resultados de PXR. En la zona amplificada del pH 5, es posible observar diferentes vibraciones correspondientes a la fase Gd_2O_3 y solo un hombro que posiblemente se alineó con $\text{Gd}(0)$. Este comportamiento demuestra su tendencia a formar fácilmente óxido de Gd_2O_3 . Las vibraciones a 800 y 837 cm^{-1} se debilitan en los pH 8, 9 y 11 debido a una mejor disociación de los iones de NO_3 y la descomposición del ácido tánico con un pH más alto. En pH 8 y 9, se encontró un incremento en ciertos modos de vibración, especialmente entre 320 a 600 cm^{-1} . En esta zona, se presentó una amplia interacción de bandas como una estructura única. Aunque algunas vibraciones no pertenecieron a Gd_2O_3 sino a $\text{Gd}(0)$. Además, se produjo un cambio interesante a $722 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ donde apareció un pico delgado que correspondió a un modo de estiramiento muy intenso (Gd-O), lo que indicó una fuerte unión con los restos de la capa carbonosa. Este modo estuvo presente de forma similar en pH 5, con una amplitud menor. La señal aumentó de pH 5 a 8 y disminuyó de pH 8 a 11, aunque no desapareció por completo.

Finalmente, a pH 11 identificamos muchos picos que correspondían a Gd_2O_3 y $\text{Gd}(0)$. En este caso, es más fácil identificar el componente metálico debido a que las vibraciones adicionales son parte complementaria del grupo O_h , como 394 , 497 y 580 cm^{-1} . Aunque se aumentó la cantidad de vibraciones, su intensidad y nitidez disminuyeron en comparación con el pH 5. Como complemento de la espectroscopia Raman, se realizó *FTIR* sobre las muestras (Figura III.9) y los resultados se compararon con valores reportados otros trabajos con el fin de analizar los modos vibratorios encontrados ¹²⁷⁻¹³⁰. En este caso, se identificaron algunos modos interesantes, a $759 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ un modo de estiramiento (O-Gd-O), y un modo resonante de Gd_2O_3 a $835 \pm 2\text{ cm}^{-1}$. Dos frecuencias 1067 ± 2 y $1267 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ mostraron propiedades de absorción a partir de los iones Gd^{3+} . También encontró un fuerte límite con la capa carbonosa debido a su respuesta a 1464 ± 5 , 1523 ± 5 y $1788 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, que corresponde totalmente a nuestros resultados previos encontrados en la espectroscopia Raman; la estructura tipo quelante está presente en todos los casos. Por lo tanto,

las nanopartículas están íntimamente unidas al carbono, no solo debido a su proceso de síntesis, sino a su afinidad química superficial.

El complejo de nanopartículas y taninos tiene una alta tasa de adsorción de agua. Esto es claramente observable a 1721 ± 5 y 3481 ± 5 cm^{-1} , donde se localizaron dos modos de hidróxido (una flexión y un estiramiento, respectivamente). Un modo de estiramiento a 2929 ± 5 cm^{-1} indica la hidratación sobre la estructura de Gd-O; esto puede conducir a formar $\text{Gd}(\text{OH})_3$ sobre la nanopartícula. En pH 5 se presentaron dos modos vibracionales que no se observaron en las otras muestras, 1090 ± 2 cm^{-1} asociados a la formación de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ lo que indica que esta muestra es más reactiva y susceptible de cambio en presencia de agua, por lo que hace necesario mantenerla seca o estará en riesgo de descomposición. Otra vibración a 1610 ± 2 cm^{-1} fue localizada, correspondiente a un modo de estiramiento de una fase carbonosa. Esta señal disminuye a medida que aumenta el pH, lo que indica un cambio en la unión superficial entre la nanoestructura y el tanino. En las muestras con pH 8 y 9 esta vibración fue envuelta por la señal del ruido de fluorescencia; sin embargo, a pH 11 creció de nuevo por encima del ruido. Esto indica una interacción mayor entre las nanopartículas.

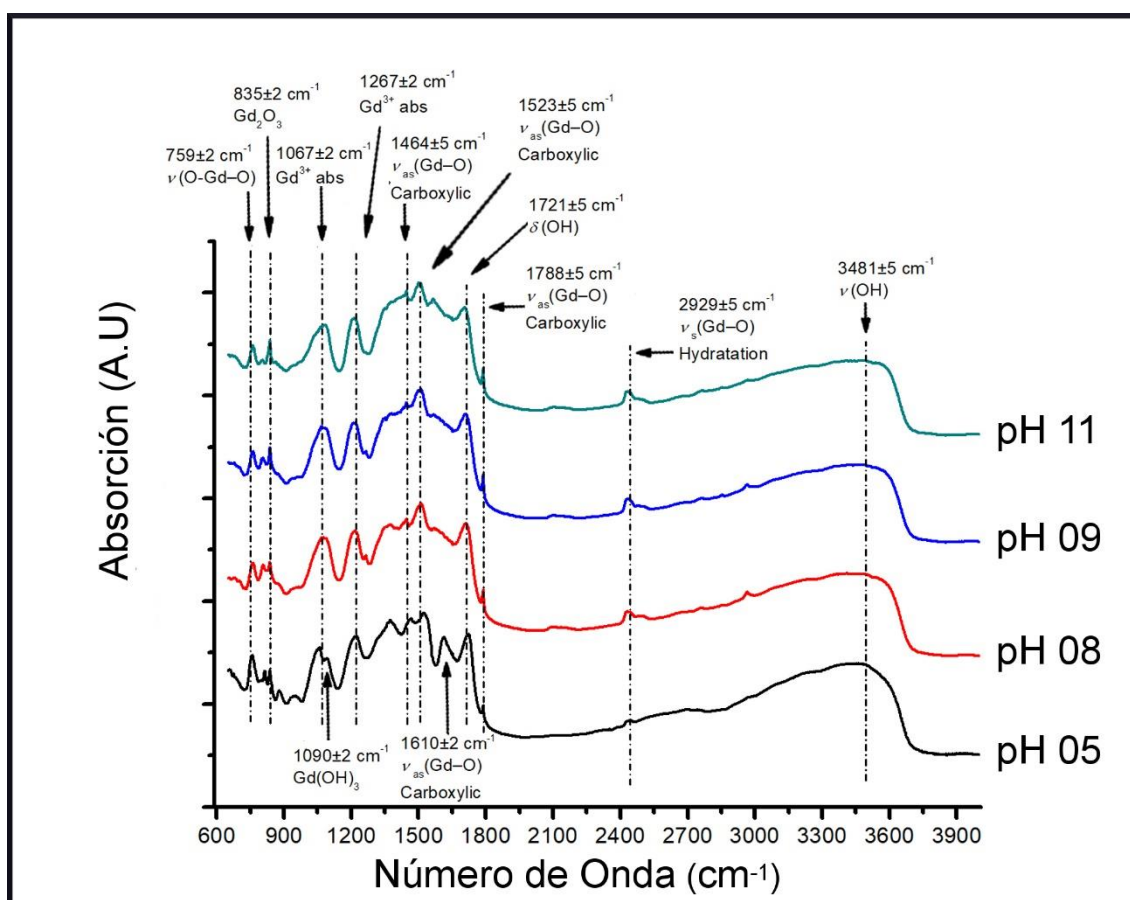


Figura III.9: Espectro *FTIR* de las nanopartículas de Gd - Gd_2O_3 . Comparación de cada modo vibratorio. La mayoría de las muestras tienen los mismos modos de vibración, excepto pH 5, donde se encontraron dos modos adicionales a 1090 y 1610 cm^{-1} . Esto se puede explicar como la formación de nanopartículas a través de la formación de $\text{Gd}(\text{OH})_3$.

A partir de las espectroscopías Raman y *FTIR* fue posible determinar que la estructura y la composición de las nanopartículas dependen directamente de alteración del pH. Esto se observa en las claras diferencias vibratorias entre las muestras con pH diferente y es consecuencia de la deprotonación del ácido tánico. Lo cual se ve reflejado en las vibraciones correspondientes a fases cristalinas de Gd(0) y Gd₂O₃; al incrementar el pH, se tiene una mayor cantidad de electrones libres disponibles para reducir iones de Gd³⁺ a Gd(0). Simultáneamente, el ácido tánico protege y limita la reacción. Dicha protección simula una especie de quelante que posiblemente permite estabilizar las nanopartículas β-Gd, lo cual podría ser una explicación de por qué se conservan en fase metálica algunas nanopartículas metálicas, incluso en un medio acuoso.

III.1.4 Espectroscopía de absorción *UV-Vis-NIR*

Las nanopartículas, al ser híbridas hacen conocer su estructura electrónica para poder caracterizarlas adecuadamente. Por lo tanto, una técnica que ayudó a entender el comportamiento electrónico de estos sistemas fue el espectro de absorción Ultravioleta, visible, infrarrojo cercano (Ultra Violeta-Visible-Near Infrared, *UV-Vis-NIR* por sus siglas en inglés).

La Figura III.10 (a) muestra absorciones muy fuertes de 250 a 190 nm. A 250 nm, corresponde a la transición entre la banda de valencia a la banda de conducción ¹³¹, y las otras longitudes coinciden con los niveles de absorción ^{6I_{9/2}} de Gd³⁺. La Figura III.10(b) muestra la absorción sin las longitudes más intensas. En estos resultados se encontraron algunos picos interesantes, se explicarán más adelante en detalle.

Con el propósito de determinar la existencia de E_g (Brecha de banda de energía permitida o Gap en inglés), se calculó el coeficiente de absorción de la energía incidente del fotón. En este caso, se utilizó la siguiente relación ^{132,133}:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m$$

Donde α es el coeficiente de absorbancia, $h\nu$ es la energía del fotón incidental, E_g es la brecha de la banda de energía, y B es una constante relativa a la probabilidad de que el material produzca una transición electrónica en diferentes condiciones, y finalmente m es una constante dependiente de la estructura electrónica del material analizado. Existen cuatro casos para semiconductores, cada uno depende del tipo de transición de banda electrónica: directa permitida, indirecta permitida, directa prohibida e indirecta prohibida ($m=1/2, 2, 3/2, 3$ respectivamente). En la literatura ^{96,113,124}, Gd₂O₃ se modela como un material de banda indirecta permitida; debido a la presencia predominante de óxido, por lo tanto, se usó con valor $m = 2$. Para obtener el E_g usualmente es graficada una

curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$; luego se realiza una proyección en la gráfica. Se traza una recta tangente a la gráfica, para localizar el valor aproximado de E_g .

Este se localiza justo cuando $(\alpha h\nu)^{1/m} = 0$, lo cual concuerda con la intersección con el eje de la energía. Sin embargo, para los óxidos de lantánidos el modelo óptico que los representa mejor es el de semiconductores de banda indirecta permitida^{96,113,124}, lo cual implica la necesidad de determinar la interacción fonónica. Esto es debido a que las transiciones indirectas requieren un cambio en la energía y el momento, conocido como un proceso de dos pasos⁹³. Por lo tanto, para este tipo de nanopartículas es conveniente graficar $\sqrt{\alpha}$ vs $h\nu$, en lugar de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. Se encontró una dependencia lineal entre $\sqrt{\alpha}$ y $h\nu$, lo que nos ayudó a determinar la brecha y la energía fonónica (E_g y E_p). Esta aproximación es análoga a la utilizada en $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. Sin embargo, para este caso se trazaron dos líneas diferentes, la primera fue paralela a la pendiente, y la segunda fue paralela al cambio abrupto del ángulo de inclinación. Con estas líneas, se encontraron los valores que corresponden a $\sqrt{\alpha} = 0$. En el primer caso, los valores corresponden a $E_g + E_p$; en el segundo, $E_g - E_p$. Las Figuras III.10(c) a III.10(f) ilustran este comportamiento, donde se detectó un cambio repentino.

En la literatura¹²⁴, el valor de E_g se reporta alrededor de 5.38 eV; en este trabajo E_g se detectó entre 5.04 a 5.1 eV, y el E_p en el rango de 0.06-0.07 eV. Ambos resultados pueden explicarse a través de simulaciones DFT⁹⁴, en esos estudios demuestra que el tamaño está confinado. La energía para la primera excitación (E_g) disminuye drásticamente en función del número de células cristalinas Gd_2O_3 . Los resultados de PXRD revelaron que estas nanopartículas tenían un componente metálico, lo que también contribuyó a modificar la estructura electrónica del sistema. Sin embargo, esos cambios en la inclinación de la pendiente indican la presencia de nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 ; además, los niveles de absorción de $^6I_{9/2}$ estaban claramente presentes. Esto se debe a que, como un óxido, Gd_2O_3 todavía presentaba características como iones Gd^{3+} . Por lo tanto, se debe esperar que presente otras absorciones propias a Gd^{3+} . La Figura III.10(g) muestra algunas interacciones interesantes, de 3.8 a 5 eV encontramos algunas absorciones correspondientes a las excitaciones de Gd^{3+} , como se discutió previamente. Algunos componentes de $^6P_{7/2}$, $^6P_{5/2}$ y $^6P_{3/2}$ estaban presentes, especialmente intenso a pH 5. Sin embargo, la muestra pH 5 mostró un comportamiento diferente debido a la pequeña formación de Gd metálico. Uno de los detalles más relevantes fue el pico localizado entre 4.5 a 4.9 eV, en los otros casos este no apareció. Una posible explicación fue la convolución de $^6I_{9/2}$ primeros niveles de absorción de degeneración. En los otros casos, este pico fue reemplazado por una pendiente constante con algunos picos pequeños que corresponden a las absorciones más intensas. Esta fue una clara indicación de la formación de la fase metálica de Gd, ya que el pH aumentó la absorción los niveles de Gd^{3+} disminuyeron.

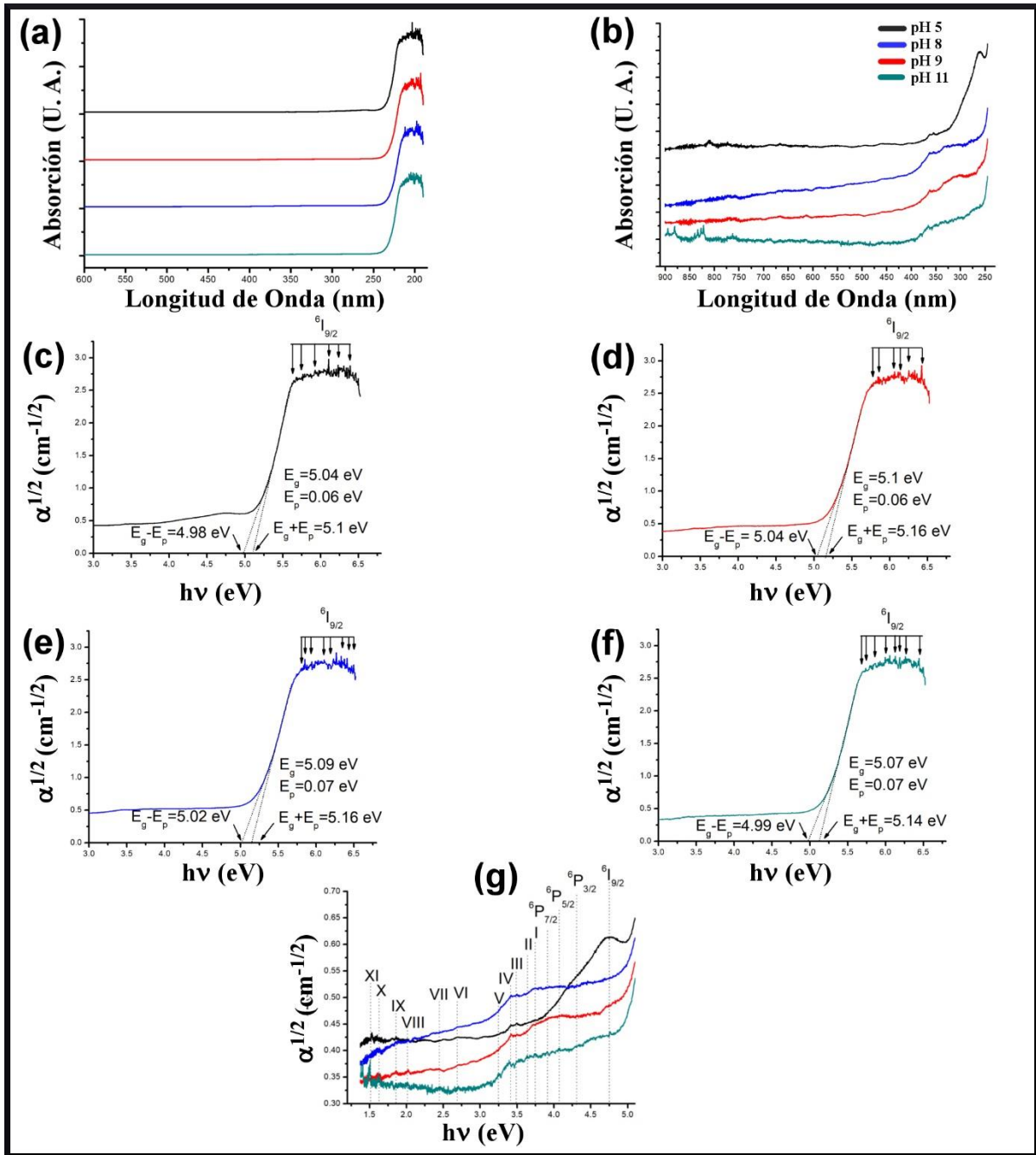


Figura III.10: (a) espectro de absorbancia de las nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 de 600 a 190 nm; (b) espectro de absorbancia ampliado de nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 de 900 a 250 nm; Por ejemplo, y el cálculo de E_p usando $\alpha^{1/2}$ vs a $h\nu$ de 3 a 6.8 eV para (c) pH 5, (d) pH 8, (e) pH 9, (f) pH 11; (g) $\alpha^{1/2}$ vs $h\nu$ zona ampliada de 1.2 a 5.2 eV donde se encontraron otros picos de absorbancia interesantes.

A pH 8, se presentó una fuerte descomposición de ácido tánico; a medida que el pH aumentaba, la absorción disminuía, lo que también se correlaciona con la reducción del tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, las otras absorciones I a XI no eran esperadas. I a VII fueron las interacciones más probables entre las nanopartículas y los restos de ácido tánico; estos residuos están fuertemente limitados con las nanopartículas, como se observó previamente en los resultados de Raman y FTIR. Aun así, las absorciones VIII a XI no se pueden explicar de manera similar. En la literatura ^{33,34}, estructuras pequeñas con iones Gd^{3+} presentaron efectos de conversión (*updown conversion*), en esos casos las nanoestructuras tenían dos o más lantánidos. Una estructura tipo quelante unida a las nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 ; por lo tanto, es probable que tenga ese tipo de efectos no lineales. Otros estudios son necesarios para determinar la verdadera naturaleza de esas absorciones.

III.2 Nanopartículas de Óxido de Gadolinio dopadas con Europio y Nanopartículas de Óxido de Europio.

Gracias a que se obtuvieron buenos resultados con la síntesis de las partículas descritas en la sección III.1, y que encontramos literatura muy interesante sobre nanopartículas híbridas hechas con lantánidos ^{2,40,77,134}, se decidió explorar la posibilidad de usar nuestro método para sintetizar también nanopartículas de Gadolinio–Óxido de Gadolinio dopadas con Europio y nanopartículas de Óxido de Europio, ya que estamos convencidos de que tenemos un método interesante para generar nanopartículas de materiales difíciles de procesar. Además, esto generó inquietud de fusionar propiedades para obtener sistemas magneto–ópticos de estos materiales, ya que al combinar estas propiedades es posible diseñar materiales que nos permitan impactar a la sociedad de una forma positiva y que permitan resolver problemas socialmente relevantes, en especial en las áreas de energías renovables y medicina. La decisión se tomó basada en que seguíamos la generación de nanopartículas basadas en Gd.

Por lo tanto, para este caso se seleccionó como agente dopante/aleante el Europio (Eu), pero también se sintetizaron nanopartículas basadas totalmente en óxido de Europio para poderlas comparar. Para este caso se estudiaron solamente nanopartículas sintetizadas con pH 11, ya que a este pH las nanopartículas tienen la media del tamaño más pequeña (2.899 nm) y con una desviación estándar de 0.675 nm. En este pH el ácido tánico libera la mayor parte de electrones en el medio, generando un ambiente propicio para que la reacción se lleve a cabo rápidamente. Esto es debido a que se desea obtener la mayor reducción posible sin que la oxidación del medio se dé antes de fusionar dos diferentes lantánidos en un mismo sistema. Las nanopartículas se sintetizaron mediante una reacción de reducción utilizando ácido tánico como agente de reductor ^{47,48}.

III.2.1 Microscopía *HRTEM*

En la Figura III.11 se observó una matriz carbonosa con un tamaño aproximado de 30 nm, que contiene nanopartículas sintetizadas mediante ácido tánico. Las nanopartículas medidas presentaron diversos tamaños y sus diámetros varían de 2 a 8 nm por lo que podrían ser candidatos interesantes para la biomedicina. Las nanopartículas tenían una estructura compacta de tipo cristalino, similar a los cuboctaedros truncados. En la Figura III.11 también muestra como una imagen insertada en el ejemplo de una de las nanopartículas medidas en *HRTEM*, esta se usó para obtener información cristalográfica a través de una *FFT*, mediante el procedimiento previamente mostrado en la caracterización de nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 . Para este caso, nuevamente las difracciones se compararon con bases cristalográficas usando nuestro software para determinar su estructura ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. El análisis indicó nuevamente la presencia de fases tipo β -Gd y Gd_2O_3 .

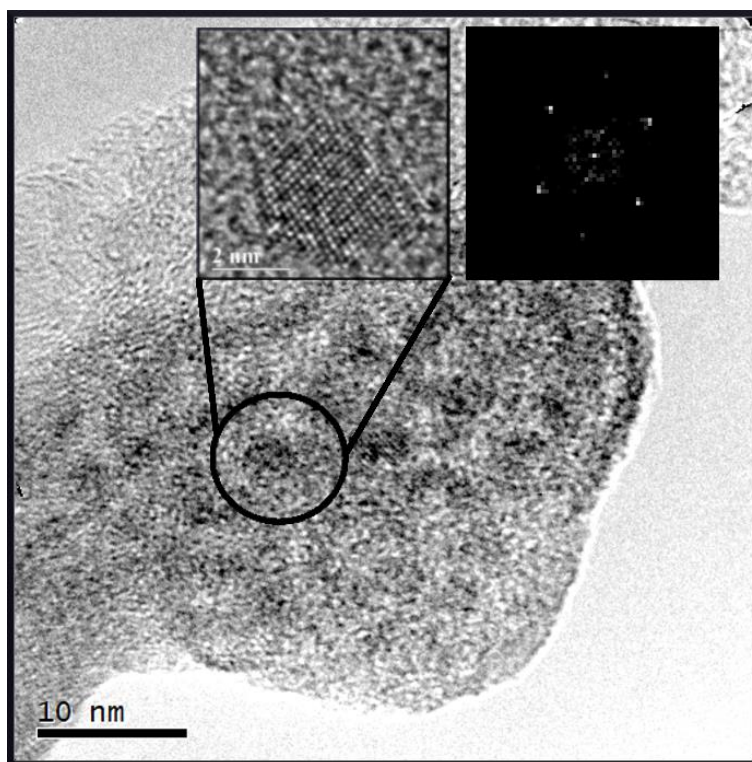


Figura III.11: Nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 son rodeadas por una matriz de ácido tánico, sin embargo, el tamaño promedio por nanopartícula varía de 2 a 8 nm. Como inserto, se tomó una nanopartícula de *HRTEM*; luego, se realizó una *FFT* para obtener información estructural.

Usando estas nanopartículas de β -Gd y Gd_2O_3 como punto de partida, se decidió dopar estos nanomateriales con Eu^{3+} en 5% ($Gd@Eu$) y alear los materiales al 50% ($GdEu$); Además, se realizaron también nanopartículas 100% de Eu (después identificadas como EuO), lo cual se usó de referencia para comparar resultados; para el caso de nanopartículas dopadas obtuvimos fases mixtas de óxido de Gd/Eu. Estructuralmente, todas las nanopartículas presentaban una forma similar y un ensamblaje de tipo cristalino similar al presentado en la fase Gd_2O_3 .

III.2.2 Espectroscopia Raman

La Figura III.12 muestra los espectros de Raman tomados sobre las nanopartículas de lantánidos; se observa emisión de fluorescencia, representada por la señal ondulante. En 180 cm^{-1} se reveló una unión fuerte entre Gd o Eu con O. Gd y Eu tienen una respuesta Raman similar, por lo que se pudo determinar que en todas las muestras probablemente se tiene una la estructura de óxido de tierra rara de tipo óxido C¹³⁵. El resultado indica que al a tener una estructura similar, el Gd y el Eu se auto-ensamblaron de manera similar¹¹⁸. Adicionalmente, fue posible identificar la capa orgánica proveniente del ácido tánico en emisiones correspondientes a 720 y 1382 cm^{-1} , la cual posiblemente se encuentra unida a las nanopartículas.

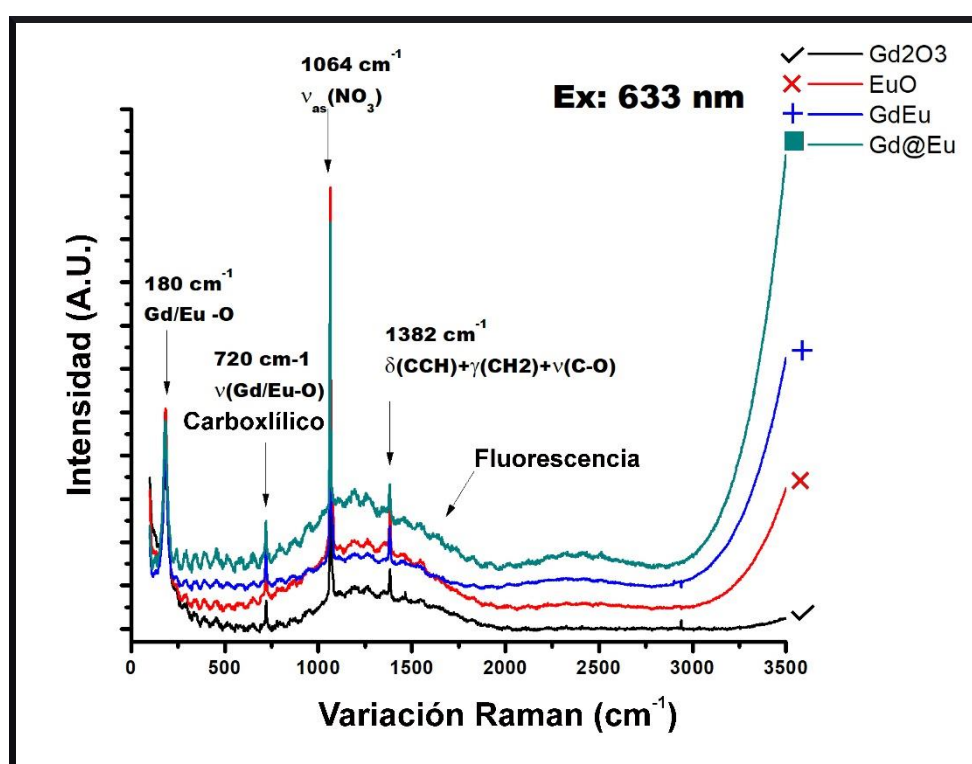


Figura III.12: Espectros Raman de nanopartículas de lantánidos. En cada caso, se encontró una estructura similar. A 180 cm^{-1} y 720 cm^{-1} interacciones O- Gd / Eu se presentaron. También se reveló una fuerte presencia de una cubierta carbonosa en 1382 cm^{-1} . Una componente de fuerte fluorescencia interfirió con los espectros.

Esta interacción fue se observa en la Figura III.11, donde las nanopartículas se rodean en una capa orgánica con una alta densidad de nanopartículas²¹. Por lo tanto, la microscopía y los resultados de Raman indicaron la alta eficacia en el autoensamblaje de nanopartículas pequeñas con una estructura similar a la *bixibita* cubierta con una capa carbonosa. Como consecuencia de la estructura de tipo *bixibita*, los lantánidos pueden comportarse como iones Gd³⁺ y Eu³⁺ atrapados en una red de corto alcance; lo que indica que podrían presentar propiedades ópticas y magnéticas interesantes.

III.2.3 Luminiscencia

En la Figura III.13 se observa la luminiscencia de las nanopartículas de Gd_2O_3 , EuO y $GdEu$ al ser excitadas por una longitud de onda de 290 nm. Todas presentaron una emisión similar alrededor de 417 nm, lo cual correspondía a la excitación de lantánido en UV; sin embargo, para $Gd@Eu$ la emisión se desplazó a 430 nm. Esto puede indicar un acoplamiento especial entre Gd y Eu. Otro resultado interesante fue que las nanopartículas de EuO presentaron emisiones peculiares a 354 y 685 nm. En la literatura ¹²⁴, la emisión de $Gd_2O_3:Eu$ corresponde principalmente a una transición de 5D_0 a 7F_1 que depende de la excitación y emisión de los iones de Eu^{3+} que dopa al Gd_2O_3 . Debido a su estructura, se esperaba encontrar emisiones de Eu^{3+} , sin embargo, los resultados reflejaron la presencia de Eu^{2+} en conjunto con Eu^{3+} en las nanopartículas, este resultado fue inesperado. La Figura III.13 muestra que las nanopartículas de $Gd@Eu$ no se comportan como $Gd_2O_3:Eu$, una posible explicación es la ruptura de simetría sobre la superficie de las nanopartículas. En estas Eu adquiere una valencia combinada de «2+» y «3+», debido al proceso de reducción.

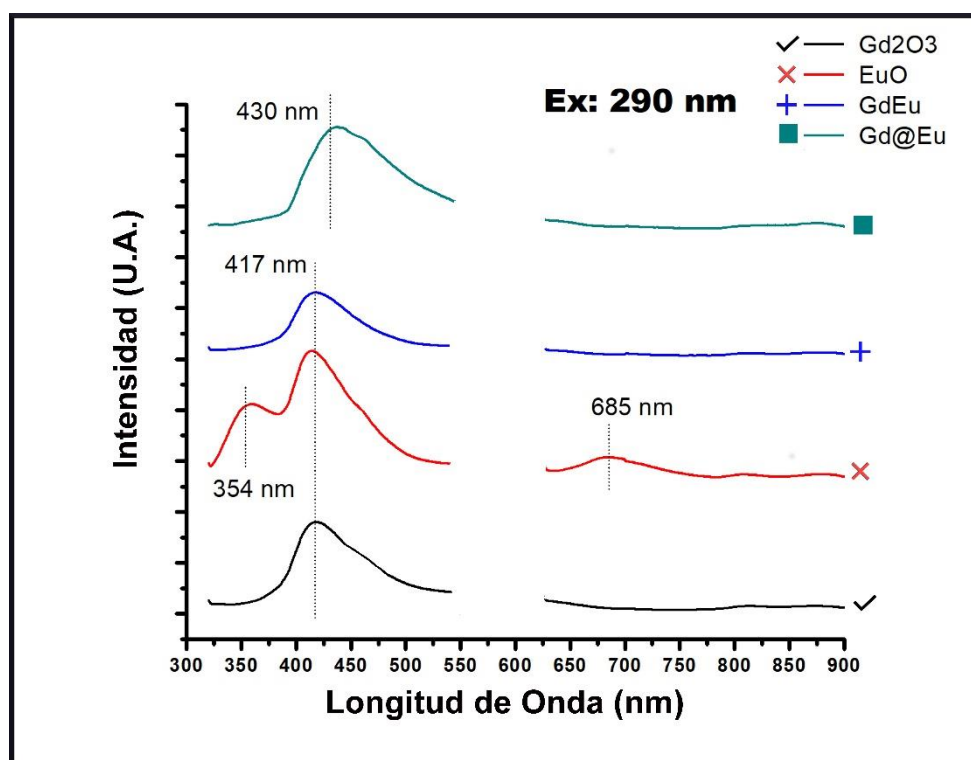


Figura III:13: Espectros de luminiscencia de nanopartículas de lantánidos. Dependiendo de la composición de las nanopartículas, se localizaron diferentes emisiones. Curiosamente, en todos los casos estaban presentes Gd^{3+} o Eu^{3+} ; sin embargo, en óxido de Eu las emisiones correspondían a Eu^{2+} .

Para este caso, las nanopartículas formadas por Gd@Eu son una mezcla de lantánidos con diferentes valencias. Por lo tanto, Gd@Eu no corresponde a Gd₂O₃:Eu. Para nanopartículas de EuO se encontraron emisiones pertenecientes a Eu²⁺ en 354 nm y Eu³⁺ en 685 nm. A partir de estas emisiones se abre la oportunidad de explorar si este proceso de síntesis podría usarse para ajustar la luminiscencia de las nanopartículas basadas en lantánidos mediante la proporción de Gd-Eu, lo que posiblemente permite ajustar el estado de oxidación de los materiales.

II.2.4 Susceptibilidad magnética

La Figura III.14 muestra las mediciones de tipo Susceptibilidad magnética o *ZFC-FC* (Zero Field cooling–Field cooling, *ZFC-FC* por sus siglas en inglés), donde las nanopartículas Gd₂O₃ y Gd@Eu (Figura III.14(a) y (d)) presentaron un comportamiento dual, entre 2 K y 25 K; ambas muestran una conducta ferromagnética (*FM*), luego a 25 K las nanopartículas cambiaron a un comportamiento antiferromagnético (*AFM*). Esto es claramente apreciable en los cambios repentinos que presentó la pendiente ¹³⁶. EuO (Figura III.14(b)) mostró un comportamiento paramagnético, que podría corresponder a iones Eu²⁺ en la nanopartícula.

Por otro lado, es posible aproximar una posible temperatura de bloqueo por medio en el punto donde se curva la gráfica hacia arriba, mostrado en la gráfica de *ZFC* (Figura III.14(b)) en T(K) contra M(emu/g) ¹³⁷, en este caso corresponde a 175 K ¹³⁸. GdEu presentó una doble transición (Figura III.14(c)); a los 25 K cambia repentinamente de *FM* a *AFM*, de 25 a 300 K se encontró un comportamiento paramagnético (*PM*). La Figura III.14(c) también presenta un punto donde se curva la gráfica hacia arriba, que podría interpretarse como una aproximación de una temperatura de bloqueo alrededor de 175 K. Debido a estos resultados, la muestra GdEu aparentemente es el mejor candidato para presentar superparamagnetismo. Para complementar estos resultados, se realizaron ciclos de histéresis a 2 K para determinar si las nanopartículas presentaban remanencia magnética.

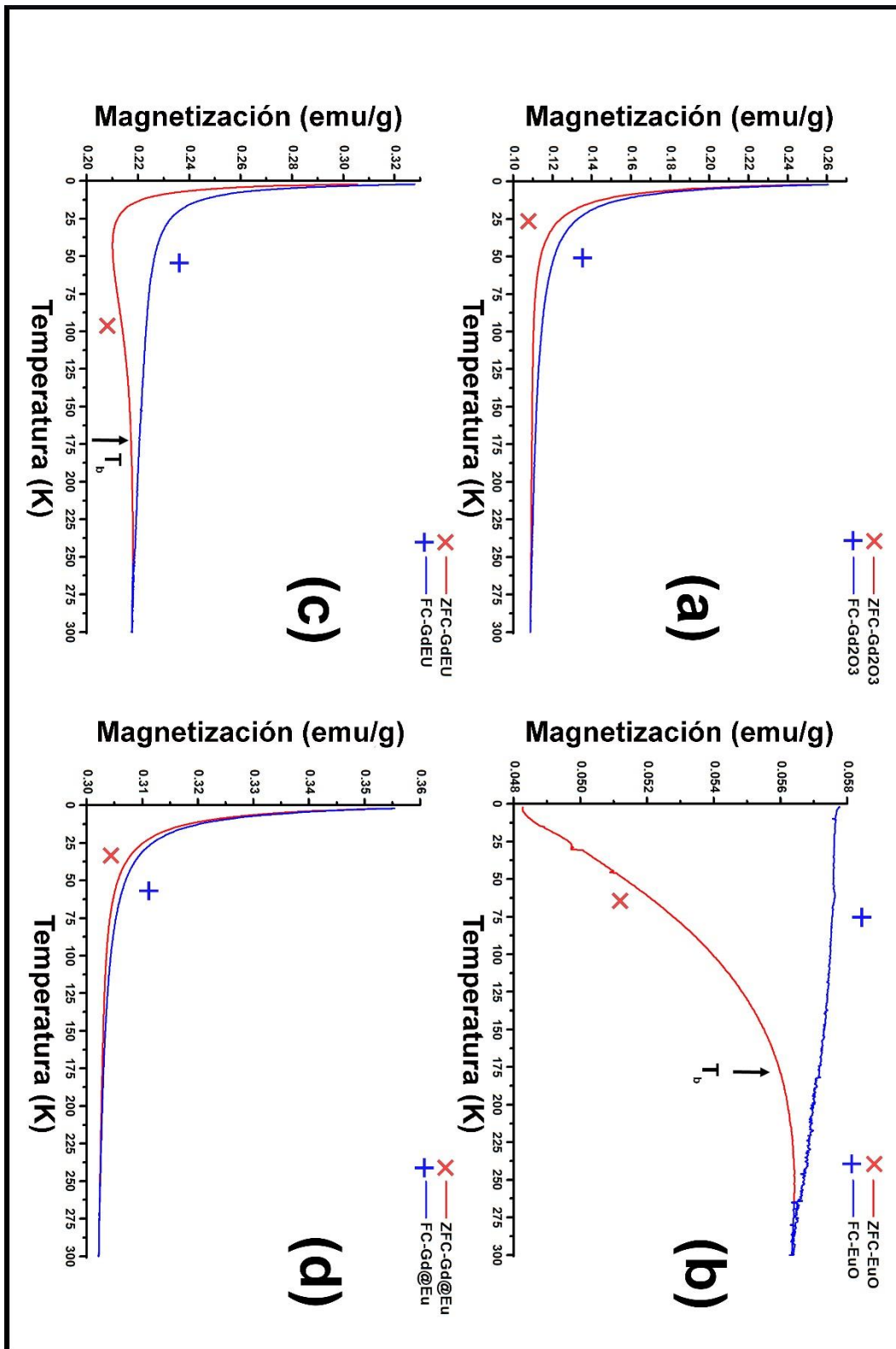


Figura III.14: Estudios tipo ZFC - FC en cada muestra (a) Gd₂O₃, (b) EuO, (c) GdEu, (d) Gd@Eu. Todas las que contenían Gd eran altamente magnéticas con una transición FM – AFM. El óxido de Eu era paramagnético, lo que indica la presencia de Eu²⁺; sin embargo, el comportamiento más interesante se representó en la muestra de GdEu, se encontró una doble transición a 35 K, esto puede indicar una transición de AFM y un comportamiento de PM superior a 35 K. En las muestras de Eu y GdEu fue posible localizar una temperatura de bloqueo (T_b) aproximado alrededor del punto de inflexión en el ciclo ZFC.

II.2.5 Histéresis en 2 K

La Figura III.15 muestra mediciones de tipo histéresis en cada muestra. A la temperatura de 2 K, las nanopartículas de EuO tuvieron una contribución diamagnética. Debido a que a esta temperatura las nanopartículas de EuO no presentan un comportamiento diamagnético, lo cual se observa en la gráfica de susceptibilidad (Figura III.14(b)) y sería necesario aumentar la temperatura hasta para observar un posible comportamiento superparamagnético.

Las otras nanopartículas presentaron un comportamiento cuasi-superparamagnético, probablemente provocado por una doble fase de la mezcla β -Gd y Gd₂O₃ en las nanopartículas. Otro resultado interesante es la diferencia en la magnetización, debido al aumento del campo en *GdEu* y *Gd@Eu*. En este caso, dopando las nanopartículas de Gd con 5% de Eu disminuye la magnetización en comparación con la aleación de GdEu. Esto puede indicar la presencia de Eu³⁺ en *Gd@Eu* y Eu²⁺ en *GdEu*, lo que indica una fuerte interacción entre ambos lantánidos. En el inserto en la Figura III.15 se muestra una amplificación alrededor del campo cero; para cada tipo de nanopartícula, no se presentó remanencia magnética, como consecuencia del tamaño de las nanopartículas.

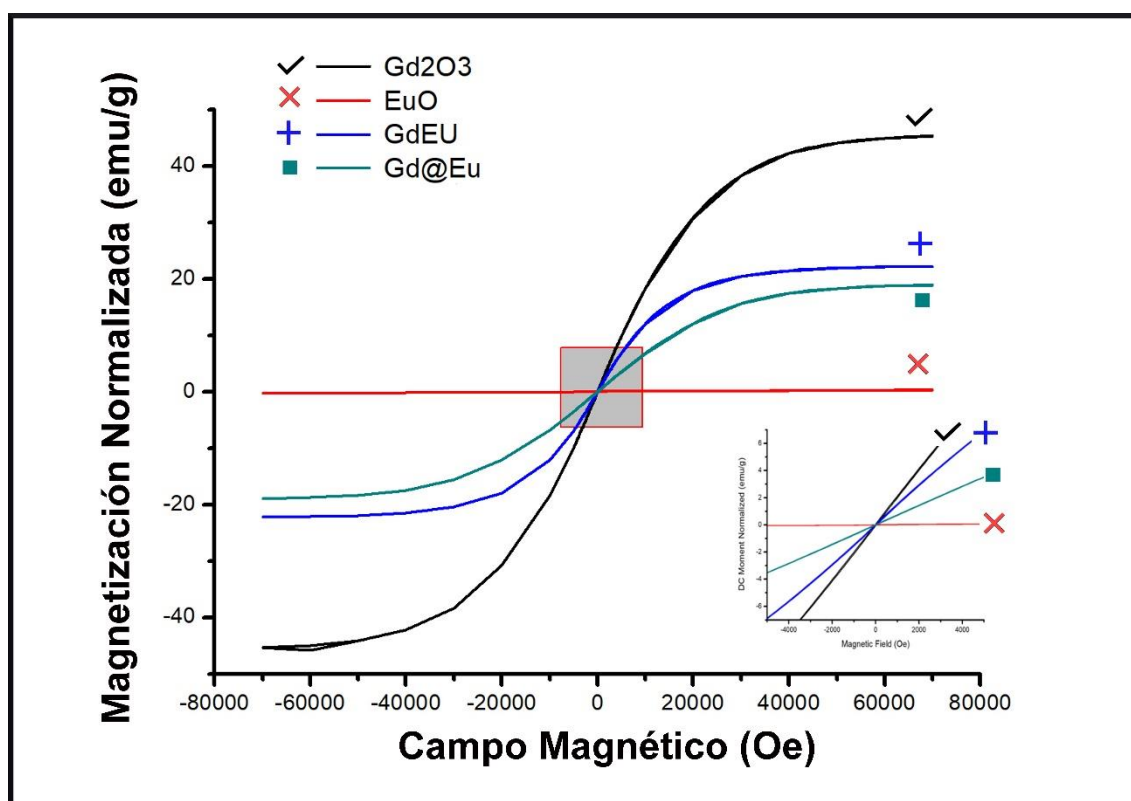


Figura III.15: Estudios de histéresis a 2 K en cada muestra. Como se vio anteriormente en ZFC - FC, todas las muestras que contenían Gd eran altamente magnetizables, el óxido de Eu era diamagnético a esa temperatura. Las nanopartículas con Gd pueden presentar un comportamiento superparamagnético. Como un inserto, una amplificación alrededor de 0 Oe demuestra que estas nanopartículas no tenían memoria magnética para su tamaño.

CAPÍTULO IV: RESUMEN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES, PERSPECTIVAS Y PUBLICACIONES

IV.1 Resumen de resultados

- I. Se sintetizaron nanopartículas de lantánidos mediante el método de reducción asistida con ácido tánico. Se encontró que fue viable sintetizar con éxito dos fases de Gd, la fase metálica β -Gd y una fase de óxido de Gd (Gd_2O_3) a temperatura ambiente. En comparación con otros métodos, no fue necesario calcinar, ni someter a altas presiones la muestra; mediante una reducción química fue posible inducir la formación de fase y se promovió un cambio energético localizado mediante cavitación para promover el crecimiento de nanopartículas. Las imágenes de microscopía *TEM* confirman que el tamaño de nuestras nanopartículas está por debajo de 9 nm. Dependiendo del pH la población es dispersa como se muestra en las nanopartículas sintetizadas a pH 5 o localizada como se observa en las nanopartículas sintetizadas a pH 11.

- II. La dependencia del tamaño y la estructura están directamente relacionados con el pH. Esto fue debido al pKa del tanino, ya que, si el ácido tánico no puede liberar suficientes electrones en el sistema, la reacción no ocurre o tarda mucho tiempo. Una evaluación de la variación del pH mostró que tipo de crecimiento de nanopartículas se podía inducir. Para nanopartículas sintetizadas en pH 5 la fase preferencial obtenida fue $Gd_2O_3 Ia\bar{3}$. Conforme se incrementó el pH hasta lograr un valor alcalino, las nanopartículas sintetizadas presentaron una fase metálica tipo β -Gd $Im\bar{3}m$; este fue un resultado muy interesante e inesperado, ya que mantener un lantánido en fase metálica en contacto con un medio tan oxidante como lo es el agua es de gran complejidad. Asimismo, en las micrografías se observa que conforme se tiende a sintetizar en pH alcalino, las nanopartículas se perciben con mayor claridad y resolución.

- III. Inicialmente la estadística mostró que para los valores de pH situados entre 5-9 no se tiene control certero sobre el tamaño ni distribución de las muestras. Sin embargo, las nanopartículas sintetizadas en pH 11 mostraron un cambio radical. Para este caso, el tamaño mínimo y máximo de las nanopartículas fueron los más pequeños (1.15 – 4.25 nm), con una media de 2.889 nm y una desviación estándar de 0.675 nm. En la gráfica de tendencia se puede apreciar el desplome en las medidas, con excepción de la desviación estándar. Esto es debido a la deprotonación del ácido tánico, ya que a partir de pH 10.2, el ácido tánico tiene su mayor liberación de electrones útiles para el proceso de reducción.

- IV. Los resultados de *PXRD* corroboran que se formaron las dos fases tipo Gd_2O_3 $Ia\bar{3}$ (para todas las muestras) y $\beta\text{-Gd}$ $Im\bar{3}m$ (para las muestras sintetizadas a pH alcalino). Asimismo, muestran la presencia de una fase carbonosa perteneciente a los residuos del ácido tánico.
- V. Las espectroscopias Raman y *FTIR* mostraron que los residuos carbonosos se localizaban sobre las nanopartículas. Estos se encuentran unidos mediante interacciones de superficie, lo cual se observa en los modos vibracionales tipo $\nu(\text{Gd-O})$ carboxílico (para Raman $724\text{-}746\text{ cm}^{-1}$ y para *FTIR* $1464, 1523, 1610, 1788\text{ cm}^{-1}$). Dichos son similares a quelantes unidos a nanopartículas. También se confirmaron vibraciones estructurales típicas de nanopartículas de $\beta\text{-Gd}$ y Gd_2O_3 .
- VI. Por su parte la absorción UV-Vis permitió reconocer la estructura electrónica de estas nanopartículas, el comportamiento encontrado fue de semiconductores de banda indirecta permitida. Asimismo, se muestra que los átomos en las nanopartículas de Gd_2O_3 se comportan como iones independientes, lo que se observa en las absorciones ${}^6I_{9/2}$, ${}^6P_{7/2}$, ${}^6P_{5/2}$ y ${}^6P_{3/2}$, mientras que la presencia de la fase $\beta\text{-Gd}$ se observa en la forma en que se curva la gráfica alrededor de 5.5 eV. Este es un comportamiento normalmente visto en nanopartículas metálicas.
- VII. A raíz de los resultados anteriores, se investigó más sobre las nanopartículas de Gd_2O_3 con $\beta\text{-Gd}$. Uno de los motivos principales fue que $\beta\text{-Gd}$ tiene potenciales usos en biomedicina, debido a sus propiedades magneto-ópticas reportadas. Un elemento que se usa habitualmente en combinación con el Gd es el Eu para tener nanopartículas magneto-ópticas, por lo tanto, para comparar resultados se probó sintetizar nanopartículas en diferentes proporciones el Gd con Eu. Para este trabajo se decidió trabajar con: $\text{Gd-Gd}_2\text{O}_3$, EuO (óxido de Eu), GdEu (50% Gd y 50% Eu) y Gd@Eu (95% Gd y 5% Eu). Se utilizó el método reducción asistida con ácido tánico y a pH 11. Lo cual fue seleccionado debido a que la estadística mostró que a este pH se obtienen las nanopartículas más pequeñas ($\bar{X} = 2.899\text{ nm}$), con una desviación estándar de 0.675 nm.
- VIII. La microscopía *HRTEM* mostró una población de nanopartículas envueltas por una capa orgánica, como fue el caso anterior del Gd_2O_3 con $\beta\text{-Gd}$, lo cual indica la presencia de nanopartículas.
- IX. La espectroscopía Raman demostró nuevamente que la capa orgánica

está estrechamente unida a las nanopartículas (en 720 cm^{-1}), lo cual concuerda también con los resultados anteriores encontrados con las nanopartículas de $\beta\text{-Gd}$ y Gd_2O_3 . Además, estos resultados mostraron modos vibracionales que corresponden a la composición (180 cm^{-1}) y la estructura parcial de las nanopartículas (720 cm^{-1}). Debido a que los modos de vibración del Gd y el Eu son similares, no fue posible determinar las nanopartículas independientemente mediante esta técnica.

- X. La caracterización de luminiscencia a 290 nm mostró que las nanopartículas emitieron en la región del *UV*, lo cual era esperado. Las nanopartículas de *Gd@Eu* se esperaba que presentaran emisiones pertenecientes al ion Eu^{3+} (en 685 nm), sin embargo, dicha emisión no se encontró. Probablemente, estas nanopartículas no son realmente $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, por lo tanto fue reportado como un material dopado pero que no idéntico al que se encontrado en la literatura. Otro resultado inesperado fueron las emisiones no características encontradas en nanopartículas EuO . En este caso se encontró que las emisiones correspondieron a una combinación de iones Eu^{2+} y Eu^{3+} .
- XI. Mediante los estudios de susceptibilidad magnética se localizaron comportamientos magnéticos interesantes. Para las muestras $\beta\text{-Gd}$ con Gd_2O_3 y *Gd@Eu* se encontró que los materiales se comportan como materiales ferromagnéticos (*FM*) hasta alcanzar a una temperatura aproximada de 25 K , donde cambian su comportamiento a antiferromagnético (*AFM*). La muestra de EuO muestra una posible temperatura de bloqueo alrededor de los 175 K , lo que es un indicio de superparamagnetismo. Las nanopartículas *GdEu* muestran un comportamiento triple: *FM* de $2\text{-}25\text{ K}$, a continuación, *AFM* de $25\text{-}50\text{ K}$ y finalmente de $50\text{-}300\text{ K}$ se vuelve paramagnético (*PM*), con una posible temperatura de bloqueo alrededor de 175 K . Esto es correspondiente a un comportamiento intermedio de los resultados encontrados en nanopartículas $\beta\text{-Gd}$ y Gd_2O_3 y EuO , mostrando un posible acoplamiento entre el Gd^{3+} y el Eu^{2+} .
- XII. En las curvas de histéresis a 2 K se puede observar que las nanopartículas en todos los casos no presentan remanencia magnética y que las nanopartículas de $\beta\text{-Gd}$, Gd_2O_3 , *GdEu* y *Gd@Eu* presentan superparamagnetismo, mientras que EuO presenta un comportamiento diamagnético, lo que también se puede observar en los resultados de susceptibilidad.

IV.2 Conclusión

Con el método de reducción asistida con ácido tánico se lograron sintetizar nanopartículas de gadolinio y europio (β -Gd, Gd_2O_3 , $GdEu$, $Gd@Eu$, EuO). Dichas nanopartículas fueron caracterizadas mediante *HRTEM*, *EDX*, *PXRD*, espectroscopía Raman, *FTIR*, absorción *UV-Vis-NIR*, luminiscencia y magnetómetro *SQUID*, lo que permitió identificar las propiedades fisicoquímicas.

IV.3 Perspectivas de aplicación

A partir de los resultados mostrados en este trabajo, es posible asegurar que estos nanomateriales tienen propiedades interesantes para ser probados como agentes de contraste ópticos y magnéticos en técnicas de imagenología e incluso, podrían ser consideradas como sondas multimodales debido a la conjunción de atributos magneto-ópticos. Especialmente el $GdEu$ y el EuO , mostraron una interesante fusión de propiedades tales como tamaño, luminiscencia y magnetismo; EuO y $GdEu$ mostraron posibles temperaturas de bloqueo, esto los hice candidatos para ser probados para tratamientos de hipertermia.

Este trabajo abrió la oportunidad de generar sistemas nanoestructurados capaces de ser empleados en el área de la teranóstica como agentes de contraste multimodales sencillos de ajustar. Sin embargo, son necesarios más trabajos para responder las preguntas generadas a través de este trabajo:

- ¿Qué tipo de mecanismo genera la reacción de formación de Gd_2O_3 y β -Gd?
- ¿Qué tan fuerte es el vínculo entre la estructura tipo quelante y las nanopartículas?
- ¿Cómo se genera la promoción óptica a niveles de energía prohibidos?
- ¿Cómo se pueden mejorar las nanopartículas para tener la proporción óptima de características útiles para biomedicina?

Por lo tanto, se necesitarán de futuros trabajos para comprender encontrar solución a estas interrogantes. Por lo que este trabajo generó una rama de investigación de relevancia tecnológica sobre el estudio de materiales nanoestructurados basados en lantánidos.

IV.4 Publicaciones

A partir de este trabajo de investigación, hasta el momento se han generaron 3 publicaciones donde se reportan los resultados obtenidos. Estos se encuentran en los anexos y se pueden localizar de la siguiente forma en buscadores especializados:

Pedro Perdigon-Lagunes, Octavio Estevez, Cristina Zorrilla Cangas and Raul Herrera-Becerra, Gd – Gd₂O₃ multimodal nanoparticles as labeling agents, *MRS Adv.* 3(14), 761-766 (2018)

Pedro Perdigon-Lagunes, Octavio Estevez, Cristina Zorrilla, Alfredo Gomez and Raul Herrera-Becerra, Alkaline tannin assisted synthesis of β -Gd and Gd₂O₃ nanoparticles at room temperature, *Appl. Phys. A* 124, 565 (2018)

Pedro Perdigon-Lagunes, Octavio Estevez, Cristina Zorrilla, Jorge A. Ascencio and Raul Herrera-Becerra, Structural and electronic characterization through spectroscopy analysis of Gd – Gd₂O₃ nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotech.* (**Aceptado**)

REFERENCIAS

- [1] Y. C. Cao, "Synthesis of Square Gadolinium-Oxide Nanoplates," *J. AM. CHEM. SOC.*, no. 126, pp. 7456-7457, 2004,.
- [2] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones y J. Dobson, «Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, nº 36, p. R167–R18, 2003.
- [3] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen y X. Liu, «Tuning upconversion through energy migration in core–shell nanoparticles,» *Nature Materials*, nº 10, pp. 968 - 973, 2011.
- [4] W. G. van Sark, A. Meijerink y R. E. Schropp, «Nanoparticles for solar spectrum conversion,» de *Next Generation (Nano) Photonic and Cell Technologies for Solar Energy Conversion*, vol. 7772, L. Tsakalakos, Ed., San Diego, SPIE, 2010, pp. 777206 1-6.
- [5] J. A. Ascencio, A. Medina-Flores, L. Bejar , L. Tavera, H. Matamoros y H. B. Liu, «Neodymium Nanoparticles: Biosynthesis and Structural Analysis,» *J. Nanosci. Nanotech.*, vol. 6, nº 4, pp. 1044-1049, 2006.
- [6] J. A. Ascencio, A. C. Rincon y G. Canizal, «Synthesis and theoretical analysis of samarium nanoparticles: perspectives in nuclear medicine,» *J. Phys. Chem. B*, nº 109, p. 8806–8812, 2005.
- [7] G. Ferro-Flores, F. D. M. Ramírez, J. I. Tendilla, G. Pimentel-González, C. A. Murphy, L. Meléndez-Alafort, J. . A. Ascencio y B. Y. Croft, «Preparation and Pharmacokinetics of Samarium(III)-153-Labeled DTPA-bis-Biotin. Characterization and Theoretical Studies of the Samarium(III)-152 Conjugate,» *Bioconjugate Chem.*, vol. 5, nº 10, p. 726–734, 1999.
- [8] D. Dosev, M. Nichkova y I. M. Kennedy, «Inorganic Lanthanide Nanophosphors in Biotechnology,» *J. Nanosci. Nanotech.*, nº 3, pp. 1052-1067, 2008.
- [9] T. U. o. Iowa, «What is theranostics?,» 05 2018. [En línea]. Available: <https://uihc.org/health-topics/what-theranostics>. [Último acceso: 29 07 2018].
- [10] S. S. Kelka y T. M. Reineke, «Theranostics: Combining Imaging and Therapy,» *Bioconjug. Chem.*, nº 22, pp. 1879-1903, 2011.
- [11] J. Xie, S. Lee y X. Chen, «Nanoparticle-based theranostic agents,» *Adv. Drug. Deliv. Rev.* , nº 62, pp. 1064-1079, 2010.
- [12] M. Norek, G. A. Pereira, C. F. G. C. Geraldés, A. Denkova, W. Zhou y J. A. Peters, «NMR Transversal Relaxivity of Suspensions of Lanthanide Oxide Nanoparticles,» *J. Phys. Chem. C*, nº 111, pp. 10240-10246, 2007.
- [13] M. A. McDonald y K. L. Watkin, «Investigations into the Physicochemical Properties of Dextran Small Particulate Gadolinium Oxide Nanoparticles,» *Acad Radiol*, vol. 13, nº 4, p. 421–427, 2006.
- [14] G. J. Simandl, «Geology and market-dependent significance of rare earth element resources,» *Miner Deposita*, nº 49, p. 889–904, 2014.
- [15] S. Massari y M. Ruberti, «Rare earth elements as critical raw materials : Focus on international markets and future strategies,» *Resources Policy*, nº 38, p. 36–43, 2013.
- [16] P. Huhtinen, M. Kivela, O. Kuronen, V. Hagren, H. Takalo, H. Tenhu, T. Lövgren y H. Härmä, «Synthesis, Characterization, and Application of Eu(III), Tb(III), Sm(III), and Dy(III) Lanthanide Chelate Nanoparticle Labels,» *Anal. Chem.*, nº 77, pp. 2643-2648, 2005.
- [17] Z. Dong , F. Xiao-Yuan, T. D. Henning, W. Li, L. Wei-Yue, P. Hong, W. Xing y Z. Li-Guang, «MR imaging of tumor angiogenesis using sterically stabilized Gd-DTPA liposomes targeted to CD105,» *European Journal of Radiology*, nº 70, p. 180–189, 2009.
- [18] S. Laurent, F. Botteman, L. Vander Elst y R. N. Muller, «Optimising the design of paramagnetic MRI contrast agents: influence of backbone substitution on the water exchange rate of Gd-DTPA derivatives,» *MAGMA*, nº 16, p. 235–245, 2004.
- [19] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou y L. Pardi, «Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Tetranuclear Complexes Containing Exchange-Coupled Ln₂Cu₂ (Ln = Gd, Dy) Species,» *Inorg. Chem.*, nº 29, pp. 1750-1755, 1990.
- [20] J.-P. Costes, F. Dahan y F. Nicodème, «A Trinuclear Gadolinium Complex: Structure and Magnetic Properties,» *Inorg. Chem.*, nº 40, pp. 5285-5287, 2001.

- [21] M. Riri, M. Hor, F. Serdaoui y M. Hlaibi, «Complexation of trivalent lanthanide cations by different chelation sites of malic and tartaric acid (composition, stability and probable structure),» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, nº 2, p. S1478–S1486, 2016.
- [22] F. Sardanelli, C. Losacco, A. Iozzelli, P. Renzetti, E. Rosso, R. C. Parodi, M. Bonetti y A. Murialdo, «Evaluation of Gd-enhancement in brain MR of multiple sclerosis: image subtraction with and without magnetization transfer,» *Eur Radiol*, nº 12, p. 2077–2082, 2002.
- [23] K. J. Murphy, J. A. Brunberg y R. H. Cohan, «Adverse Reactions to Gadolinium Contrast Media: A Review of 36 Cases,» *AJR*, nº 167, pp. 847-849, 1996.
- [24] H. S. Thomsen, S. K. Morcos y P. Dawson, «Is there a causal relation between the administration of gadolinium based contrast media and the development of nephrogenic systemic fibrosis (NSF)?,» *Clinical Radiology*, nº 61, pp. 905-906, 2006.
- [25] J. Y. Park, M. J. Baek, E. S. Choi, S. Woo, J. H. Kim, T. J. Kim, J. C. Jung, K. S. Chae, Y. Chang y G. H. Lee, «Paramagnetic Ultrasmall Gadolinium Oxide Nanoparticles as Advanced T1 MRI Contrast Agent: Account for Large Longitudinal Relaxivity, Optimal Particle Diameter, and In Vivo T1 MR Images,» *ACS Nano*, vol. 3, nº 11, p. 3663–3669, 2009.
- [26] Y. Cui, X. Fan, Z. Hong y M. Wang, «Synthesis and Luminescence Properties of Lanthanide (III)-Doped YF₃ Nanoparticles,» *JNN*, nº 3, pp. 830-836, 2006.
- [27] K. D. Bakoglidis, K. Simeonidis, D. Sakellari, G. Stefanou y M. Angelakeris, «Size-Dependent Mechanisms in AC Magnetic Hyperthermia Response of Iron-Oxide Nanoparticles,» *IEEE T Magn.*, vol. 48, nº 4, pp. 1320-1323, 2012.
- [28] X. Tian, X. Guan, N. Luo, F. Yang, D. Chen, Y. Peng, J. Zhu, F. He, L. Li y X. Chen, «In vivo immunotoxicity evaluation of Gd₂O₃ nanoprobe prepared by laser ablation in liquid for MRI preclinical applications,» *J Nanopart Res*, nº 16, pp. 2594 1-9, 2014.
- [29] X. Tian, F. Yang, C. Yang, Y. Peng, D. Chen, J. Zhu, F. He, L. Li y X. Chen, «Toxicity evaluation of Gd₂O₃@SiO₂ nanoparticles prepared by laser ablation in liquid as MRI contrast agents in vivo,» *International Journal of Nanomedicine*, nº 9, pp. 4043-4053, 2014.
- [30] J. A. Ascencio, Y. Mejia, H. B. Liu, C. Angeles y G. Canizal, «Bioreduction Synthesis of Eu–Au Nanoparticles,» *Langmuir*, vol. 14, nº 19, p. 5882–5886, 2003.
- [31] J. A. Ascencio, A. C. Rodríguez-Monroy, H. B. Liu y G. Canizal, «Synthesis and Structure Determination of Ytterbium Nanoparticles,» *Chem. Lett.*, vol. 33, nº 8, pp. 1056-1057, 2004.
- [32] P. Perdigon-Lagunes, J. A. Ascencio y V. Agarwal, «Formation and characterization of porous silicon–samarium/gadolinium nanocomposites: effect of substrate oxidation and biosynthesis process,» *Appl. Phys. A*, nº 117, pp. 2265-2273, 2014.
- [33] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen y X. Liu, «Tuning upconversion through energy migration in core–shell nanoparticles,» *Nature Materials*, vol. 10, p. 968–973, 2011.
- [34] W. Qin, C. Cao, L. Wang, J. Zhang, D. Zhang, K. Zheng, Y. Wang, G. Wei, G. Wang, P. Zhu y R. Kim, «Ultraviolet upconversion fluorescence from DJ6 of Gd³⁺ induced by 980 nm excitation,» *Opt. Lett.*, vol. 33, nº 19, pp. 2167-2169, 2008.
- [35] W. Luo, R. Li, Y. Liu y X. Chen, «Sensitized Luminescence of Sm³⁺, Eu³⁺-Codoped TiO₂ Nanoparticles,» *JNN*, nº 3, pp. 1693-1698, 2010.
- [36] G. De, B. Asina y W. Ma, «Synthesis and Upconversion Luminescence of Water-Soluble of GdF₃:Yb³⁺/Er³⁺ Nanoparticles,» *JNN*, nº 4, pp. 3981-3984, 2016.
- [37] F. He, L. Wang, N. Niu, S. Gai, Y. Wang y P. Yang, «Solvochemical Synthesis and Upconversion Properties of YF₃:Ln (Ln = Yb/Er, Yb/Tm, Yb/Ho) Nanoparticles,» *JNN*, nº 5, pp. 3503-3508, 2014.
- [38] M. Ledwaba, N. Masilela, T. Nyokong y E. Antunes, «Surface modification of silica-coated gadolinium oxide nanoparticles with zinc tetracarboxyphenoxy phthalocyanine for the photodegradation of Orange G,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, nº 403, p. 64–76, 2015.
- [39] E. S. Choi, J. Y. Park, K. Kattel, W. Xu y G. H. Lee, «Longitudinal Water Proton Relaxivities of Ultrasmall 3d and 4f Transition Metal Oxide Nanoparticles,» *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 56, nº 5, pp. 1532-1536, 2010.

- [40] R. Bazzi, M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein y P. Perriat, «Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles,» *Journal of Luminescence*, nº 102–103, p. 445–450, 2003.
- [41] N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, S. C. Sharma, D. V. Sunitha, C. Shivakumara y R. P. S. Chakradhar, «Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of Gd₂O₃ nanoparticles,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, nº 96, p. 532–540, 2012.
- [42] B. Rudraswamy y N. Dhananjaya, «Effect of fuel on the Photoluminescence properties of Gd₂O₃ nanoparticles,» de *In Proceedings of the 11th WSEAS international conference on Electronics, Hardware, Wireless and Optical Communications, and proceedings of the 11th WSEAS international conference*, Cambridge, UK, 2012.
- [43] H. Chen, C. He, C. Gao, Y. Ma, J. Zhang, X. Wang, S. Gao, D. Li, S. Kan y G. Zou, «The structural transition of Gd₂O₃ nanoparticles induced by high pressure,» *J. Phys.: Condens.*, nº 19, pp. 425229 1-5, 2007.
- [44] C. Manikyala Rao, V. Sudarsan, R. S. Ningthoujam, U. K. Gautam, R. K. Vatsa, A. Vinu y A. K. Tyagi, «Luminescence Studies on Low Temperature Synthesized ZnGa₂O₄:Ln³⁺ (Ln = Tb and Eu) Nanoparticles,» *JNN*, nº 11, pp. 5776-5780, 2008.
- [45] K. Srinivasu, R. Singh Ningthoujam, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, A. K. Tyagi, P. Srinivasu y A. Vinu, «Eu³⁺ and Dy³⁺ Doped YPO₄ Nanoparticles: Low Temperature Synthesis and Luminescence Studies,» *JNN*, nº 5, pp. 3034-3039, 2009.
- [46] I. © 2018 Merriam-Webster, «Merriam-Webster,» © 2018 Merriam-Webster, Incorporated, 2018. [En línea]. Available: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/hyperthermia>. [Último acceso: 10 10 2018].
- [47] F. M. Ascencio-Aguirre y R. Herrera-Becerra, «New synthesis of bismuth oxide nanoparticles Bi₂O₃ assisted by tannic acid,» *Appl. Phys. A*, nº 119, p. 909–915, 2015.
- [48] M. Santana-Vázquez, O. Estevez, F. Ascencio-Aguirre, R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, C. Zorrilla y R. Herrera-Becerra, «Tannic acid assisted synthesis of flake-like hydroxyapatite nanostructures at room temperature,» *Appl. Phys. A*, nº 122, pp. 868 1-7, 2016.
- [49] T. M. I. The University of Texas at Austin, «What is nanoscience?,» Texas Materials Institute, [En línea]. Available: <http://tmi.utexas.edu/resources/what-is-nanoscience/>. [Último acceso: 28 03 2018].
- [50] R. P. Feynman, «There's Plenty of Room at the Bottom,» *Caltech Engineering and Science*, vol. 23, nº 5, pp. 22-36, 1960.
- [51] M. U. a. R. U. C. f. N. B. University of Adelaide, «A matter of scale,» University of Adelaide, [En línea]. Available: <https://www.flickr.com/photos/cnbp/15375472773/>. [Último acceso: 28 03 2018].
- [52] A. McWilliam, *The Maturing Nanotechnology Market: Products and Applications*, Boston: BCC Research, 2016.
- [53] N. G. Edited by Connelly y T. and Damhus, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations*, Cambridge: RSC Publ., 2005.
- [54] G. Haxel, J. Hedrick y J. and Orris, «Rare earth elements critical resources for high technology,» USGS, Reston, 2006.
- [55] S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [56] K. Enevoldsen, «<http://elements.wlonk.com>,» 15 01 2017. [En línea]. Available: <http://elements.wlonk.com/index.htm>. [Último acceso: 29 07 2018].
- [57] C. Kittel, «Crystal structure, Crystal Binding and Elastic Constants,» de *Introduction to solid state physics*, New York, Wiley, 1986, pp. 20, 50.
- [58] R. Resnick y R. Eisberg, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles* (2nd ed.), John Wiley & Sons., 1985.
- [59] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka y Y. Fujimoto, «Opt. Mater.,» *Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED*, nº 33, pp. 688-691, 2011.
- [60] G. H. Liu, Z. Z. Zhou, Y. Shi, Q. Liu, J. Q. Wan y Y. B. Pan, «Mater. Lett.,» *Ce:YAG transparent ceramics for applications of highpower LEDs: Thickness effects and high temperature performance*, nº 139, pp. 480-482, 2015.

- [61] S. Feng, H. Qin, G. Wu, H. Jiang, J. Zhao, Y. Liu, Z. Luo, J. Qiao y J. Jiang, «Spectrum regulation of YAG:Ce transparent ceramics with Pr, Cr doping for white light emitting diodes application,» *J. Eur. Ceram. Soc.*, n° 37, pp. 3403-3409, 2017.
- [62] U. Österberg y W. Margulis, «Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber,» *Opt. Lett.*, vol. 11, n° 8, pp. 516-518, 1986.
- [63] P. Lacovara,, H. K. Choi,, C. A. Wang, R. L. Aggarwal y T. Y. Fan, «Room-temperature diode-pumped Yb:YAG laser,» *Opt. Lett.*, vol. 16, n° 14, pp. 1089-1091, 1991.
- [64] R. C. Stoneman y L. Esterowitz, «Efficient, broadly tunable, laser-pumped Tm:YAG and Tm:YSGG cw lasers,» *Opt. Lett.*, vol. 15, n° 9, pp. 486-488, 1990.
- [65] J. T. Walsh, T. J. Flotte y T. F. Deutsch, «Er:YAG Laser Ablation of Tissue: Effect of Pulse Duration and Tissue Type on Thermal Damage,» *Lasers Surg. Med.*, n° 9, pp. 314-326, 1989.
- [66] M. Rossignol y J. P. Yonnet, «Permanent magnets,» de *Magnetism II - Materials and applications*, New York, Kluwer Academic Publishers, 2002, pp. 18-19.
- [67] A. Bednarkiewicz, D. Wawrzynczyk, A. Gagor, L. Kepinski, M. Kurnatowska, L. Krajczyk, M. Nyk, M. Samoc y W. Strek, «Giant enhancement of upconversion in ultra-small Er³⁺/Yb³⁺:NaYF₄ nanoparticles via laser annealing,» *Nanotechnology*, n° 23, pp. 145704 1 - 8, 2012.
- [68] S. Rodriguez-Liviano, A. I. Becerro, D. Alcántara, V. Grazú, J. M. de la Fuente y M. Ocaña, «Synthesis and Properties of Multifunctional Tetragonal Eu:GdPO₄ Nanocubes for Optical and Magnetic Resonance Imaging Applications,» *Inorg. Chem.*, n° 52, p. 647-654, 2013.
- [69] J.-J. Lai, W.-R. Lai, C.-Y. Chen, S.-W. Chen y C.-L. Chiang, «Multifunctional magnetic plasmonic nanoparticles for applications of magnetic/photo-thermal hyperthermia and surface enhanced Raman spectroscopy,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 331, pp. 204-207, 2013.
- [70] L. Gu, J. H. Park, K. H. Duong, E. Ruoslahti y M. J. Sailor, «Magnetic Luminescent Porous Silicon Microparticles for Localized Delivery of Molecular Drug Payloads,» *SMALL*, vol. 6, n° 22, p. 2546-2552, 2010.
- [71] W. R. Hendee y C. J. Morgan, «Magnetic resonance imaging. Part I--physical principles,» *West J Med.*, n° 141, p. 491-500 , 1984.
- [72] C. D. Graham, «Some Magnetic Properties of Gd Single Crystals,» *J. Appl. Phys.*, n° 34, p. 1341 - 1342, 1963.
- [73] A. P. Guimarães, «Magnetism of Small Particles,» de *Principles of Nanomagnetism*, Berlin, Springer, 2009, p. 68 - 69.
- [74] A. R. Chakhmouradian, M. P. Smith y J. Kynicky, «From “strategic” tungsten to “green” neodymium: A century of critical metals at a glance,» *Ore Geology Reviews*, n° 64, p. 455-458, 2015.
- [75] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Yang Yongxiang, A. Walton y M. Buchert, «Recycling of rare earths: a critical review,» *Journal of Cleaner Production*, n° 51, pp. 1 - 22, 2013.
- [76] B. C. McLellan, G. D. Corder, A. Golev y S. H. Ali, «Sustainability of the Rare Earths Industry,» *Procedia Environmental Sciences*, n° 20, p. 280 - 287, 2014.
- [77] J.-L. Bridot, D. Dayde, C. Rivière, C. Mandon, C. Billotey, Stéphanie Lerondel, R. Sabattier, G. Cartron, A. Le Pape, G. Blondiaux, M. Janier, P. Perriat, S. Roux y O. Tillement, «Hybrid gadolinium oxide nanoparticles combining imaging and therapy,» *J. Mater. Chem.*, n° 19, p. 2328-2335, 2009.
- [78] C.-C. Huang, T.-Y. Liu, C.-H. Su, Y.-W. Lo, J.-H. Chen y C.-S. Yeh, «Superparamagnetic Hollow and Paramagnetic Porous Gd₂O₃ Particles,» *Chem. Mater*, n° 20, pp. 3840-38-48, 2008.
- [79] D. K. Kim, M. S. Amin, S. Elborai, S.-H. Lee, Y. Koseoglu, M. Zahn y M. Muhammed, «Energy absorption of superparamagnetic iron oxide nanoparticles by microwave irradiation,» *J. Appl. Phys.*, n° 97, p. 10J510 , 2005.
- [80] B. N. J. Persson, «Surface resistivity and vibrational damping in adsorbed layers,» *Phys. Rev. B*, vol. 44, n° 7, pp. 3277-3296, 1991.
- [81] F. He, L. Wang, N. Niu, S. Gai, Y. Wang y P. Yang, «Solvochemical Synthesis and Upconversion Properties of YF₃:Ln (Ln = Yb/Er, Yb/Tm, Yb/Ho) Nanoparticles,» *J. Nanosci.*

- Nanotech.*, nº 5, pp. 3503-3508, 2014.
- [82] F. He, L. Feng, P. Yang, B. Liu, S. Gai, G. Yang, Y. Dai y J. Lin, «Enhanced up/down-conversion luminescence and heat: Simultaneously achieving in one single core-shell structure for multimodal imaging guided ther,» *Biomaterials*, nº 105, p. 77e88, 2016.
- [83] M. Shevtsov, H. Gao y G. Multhoff, «Membrane heat shock protein 70: A theranostic target for cancer therapy,» *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, vol. 373, nº 1738, p. 20160526, 2017.
- [84] G. De, B. Asina y W. Ma, «Synthesis and Upconversion Luminescence of Water-Soluble of GdF3:Yb3+/Er3+ Nanoparticles,» *J. Nanosci. Nanotech.*, nº 4, pp. 3981-3984, 2016.
- [85] M. N. Polyanskiy, «Refractive index database,» 2018. [En línea]. Available: <https://refractiveindex.info>. [Último acceso: 29 07 2018].
- [86] N. R. E. L. (NREL), «Photovoltaic Research,» 16 07 2018. [En línea]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart-20180716.jpg>. [Último acceso: 29 07 2018].
- [87] T. Ahmad, «Reviewing the Tannic Acid Mediated Synthesis of Metal Nanoparticles,» *J. Nanotech.*, vol. 2014, pp. 954206 1-11, 2014.
- [88] Wikipedia, «Wikipedia,» Wikimedia Foundation, Inc, 2018. [En línea]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Tannic_acid. [Último acceso: 11 10 2018].
- [89] M. J. Yacamán y J. Reyes, de *Microscopía Electrónica: una visión del microcosmos*, Ciudad de México, Fondo de Cultura Económica, 1995, pp. 25-39, 87-94.
- [90] C. P. Poole y F. J. Owens, «Crystallography,» de *Introduction to Nanotechnology*, Hoboken, John Wiley & Sons, 2003, pp. 37-39.
- [91] M. Martínez-Ripoll, «Dispersión y difracción. Ley de Bragg,» Departamento de Cristalografía y Biología Estructural, 10 07 2018. [En línea]. Available: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html. [Último acceso: 16 07 2018].
- [92] C. P. Poole y F. J. Owens, «Infrared and Raman Spectroscopy,» de *Introduction to Nanotechnology*, Hoboken, John Wiley & Sons, 2003, pp. 58-62, 198-210.
- [93] J. I. Pankove, «Absorption,» de *Optical Processes in Semiconductors*, New York, Courier Corporatio, 2012, pp. 37-80.
- [94] X. Xia, W. Hu y Y. Shao, «Density Functional Theory Calculations for the Structural, Electronic, and Magnetic Properties of (Gd2O3)n,» *J. Phys. Chem. C*, nº 119, p. 8349-8356, 2015.
- [95] N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, S. C. Sharma, B. Rudraswamy, C. Shivakumara y B. M. Nagabhushana, «Hydrothermal synthesis of Gd2O3:Eu3+ nanophosphors: Effect of surfactant on structural and luminescence properties,» *J. Alloys Compd.*, vol. 587, pp. 755 - 762, 2014.
- [96] X. Liu, F. Zhou, M. Gu, S. Huang, B. Liu y C. Ni, «Fabrication of highly a-axis-oriented Gd2O3:Eu3+ thick film and its luminescence properties,» *Optical Materials*, vol. 31, nº 2, pp. 126-130, 2008.
- [97] C. P. Poole y F. J. Owens, «Luminiscence,» de *Introduction to Nanotechnology*, Hoboken, John Wiley & Sons, 2003, pp. 213-215.
- [98] J. Bland, «Superconducting Quantum Interference Device (SQUID),» University of Liverpool, 15 03 2003. [En línea]. Available: <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node47.html>. [Último acceso: 16 07 2018].
- [99] J. Bland, «SQUID Magnetometer,» University of Liverpool, 15 03 2003. [En línea]. Available: <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node48.html>. [Último acceso: 16 07 2018].
- [100] N. T. K. Thanh, N. Maclean y S. Mahiddine, «Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution,» *Chem. Rev.*, nº 114, p. 7610-7630, 2014.
- [101] M. Ashokkumar, «The characterization of acoustic cavitation bubbles – An overview,» *Ultrasonics Sonochemistry*, nº 18, p. 864-872, 2011.
- [102] K. S. Suslick, N. C. Eddingsaas, D. J. Flannigan, S. D. Hopkins y H. Xu, «Extreme conditions during multibubble cavitation: Sonoluminescence as a spectroscopic probe,» *Ultrasonics Sonochemistry*, nº 18, p. 842-846, 2011.
- [103] A. Gedanken, «Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials,» *Ultrasonics*

Sonochemistry, nº 11, p. 47–55, 2004.

- [104] I. © 2018 Merriam-Webster, «Merriam-Webster,» © 2018 Merriam-Webster, Incorporated, 2018. [En línea]. Available: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/cavitation>. [Último acceso: 8 10 2018].
- [105] I. © 2018 Merriam-Webster, «Merriam-Webster,» © 2018 Merriam-Webster, Incorporated, 2018. [En línea]. Available: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/freeze-dry>. [Último acceso: 8 10 2018].
- [106] G. S. Team, «Digital Micrograph (TM) 3.7.0 for GMS 1.2,» Gatan Inc., Pleasanton, 1999.
- [107] R. Galicia, R. Herrera, J. Rius, C. Zorrilla y A. Gómez, «A program for phase identification using diffractograms obtained from TEM structure images,» *Rev. Mex. Fis.*, vol. 2, nº 59, p. 102–106, 2013.
- [108] I. C. f. D. Data, «Powder Diffraction File, #12-0797».
- [109] I. C. f. D. Data, «Powder Diffraction File, 65-7936».
- [110] ChemAxon, "<http://www.chemaxon.com>," 4 May 2017. [Online]. Available: <http://www.chemaxon.com>.
- [111] H. Y. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang y B. Wu, «Geometrical structure and spin order of Gd13 cluster,» *J. Chem. Phys.*, nº 135, pp. 114512 1-9, 2011.
- [112] P. Kurz, G. Bihlmayer y S. Blügel, «Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd(0001) surface,» *J. Phys.: Condens. Matter*, nº 14, pp. 6353-6371, 2002.
- [113] X. Xia, W. Hu y Y. Shao, «Density Functional Theory Calculations for the Structural, Electronic, and Magnetic Properties of (Gd₂O₃)_n,±1 Clusters with n = 1–10,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 15, nº 119, p. 8349–8356, 2015.
- [114] J. Wu y W. L. Nyborg, «Ultrasound, cavitation bubbles and their interaction with cells,» *Advanced Drug Delivery Reviews*, nº 60, p. 1103–1116, 2008.
- [115] R. Mettin, I. Akhatov, U. Parlitz, C. D. Ohl y W. Lauterborn, «Bjerknes forces between small cavitation bubbles in a strong acoustic field,» *Phys. Rev. E*, vol. 56, nº 3, pp. 2924-2931, 1997.
- [116] K. S. Suslick, N. C. Eddingsaas, D. J. Flannigan, S. D. Hopkins y H. Xu, «Extreme conditions during multibubble cavitation: Sonoluminescence as a spectroscopic probe,» *Ultrasonics Sonochemistry*, nº 18, p. 842–846, 2011.
- [117] B. J. Sarkar, A. K. Deb y P. K. Chakrabarti, «XRD, HRTEM, Raman and magnetic studies on chemically prepared nanocrystalline Fe-doped gadolinium oxide (Gd_{1.90}Fe_{0.10}O_{3-δ}) annealed in vacuum,» *RSC Adv.*, nº 6, p. 6395–6404, 2016.
- [118] M. V. Abrashev, N. D. Todorov y J. Geshev, «Raman spectra of R₂O₃ (R-rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study,» *J. Appl. Phys.*, nº 116, pp. 103508 1-7, 2014.
- [119] J. Zarembowitch, J. Gouteron y A. M. Lejus, «Raman Spectrum of Single Crystals of Monoclinic B-type Gadolinium Sesquioxide,» *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY*, vol. 9, nº 4, pp. 263-265, 1980.
- [120] C. Le Luyer, A. García-Murillo, E. Bernstein y J. Mugnier, «Waveguide Raman spectroscopy of sol–gel Gd₂O₃ thin films,» *J. Raman Spectrosc.*, nº 34, p. 234–239, 2003.
- [121] J. Gouteron, D. Michel, A. M. Lejus y J. Zarembowitch, «Raman spectra of lanthanide sesquioxide single crystals: Correlation between A and B-type structures,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 38, nº 3, pp. 288-296, 1981.
- [122] L. A. Tucker, F. J. Carney y P. McMillan, «Raman and Resonance Raman Spectroscopy of Selected Rare-Earth Sesquioxides,» *Applied Spectroscopy*, vol. 38, nº 6, pp. 857-860, 1984.
- [123] J. R. Ferraro, K. Nakamoto y C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy* (Second edition) ISBN: 978-0-12-254105-6, Elsevier, 2003.
- [124] N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, S. C. Sharma, B. Rudraswamy, C. Shivakumara y B. M. Nagabhushana, «Hydrothermal synthesis of Gd₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors: Effect of surfactant on structural and luminescence properties,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 587, pp. 755 - 762, 2014.
- [125] V. A. Chernyshev, V. P. Petrov y A. E. Nikiforov, «Lattice dynamics of rare-earth titanates with the structure of pyrochlore R₂Ti₂O₇ (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu): Ab initio

- calculation,» *PHYSICS OF THE SOLID STATE*, vol. 57, n° 5, p. 996–1002, 2015.
- [126] K. Mustonen, T. Susi, A. Kaskela, P. Laiho, Y. Tian, A. G. Nasibulin y E. I. Kauppinen, «Influence of the diameter of single-walled carbon nanotube bundles on the optoelectronic performance of dry-deposited thin films,» *Beilstein J. Nanotechnol*, n° 3, p. 692–702, 2012.
- [127] «Bifunctional Eu³⁺ -doped Gd₂O₃ nanoparticles as a luminescent and T1 contrast agent for stem cell labeling,» *Contrast Media Mol. Imaging*, n° 5, p. 105–111, 2010,.
- [128] M. Nagao, H. Hamano, K. Hirata, R. Kumashiro y Y. Kuroda, «Hydration Process of Rare-Earth Sesquioxides Having Different Crystal Structures,» *Langmuir*, vol. 19, n° 22, pp. 9201-9209, 2003.
- [129] S. Y. Marzouk, R. Seoudi, D. A. Said y M. S. Mabrouk, «Linear and non-linear optics and FTIR characteristics of borosilicate glasses doped with gadolinium ions,» *Optical Materials*, n° 35, p. 2077–2084, 2013.
- [130] H. Guo, X. Yang, T. Xiao, W. Zhang, L. Lou y J. Mugnie, «Structure and optical properties of sol–gel derived Gd₂O₃ waveguide films,» *Applied Surface Science*, n° 230, p. 215–221, 2004.
- [131] J.-C. G. Bünzli y S. V. Eliseeva, «Basics of Lanthanide Photophysics,» de *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Berlin, Springer-Verlag, 2010, pp. 1-45.
- [132] J. Tauc y A. Menth, «States in the Gap,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. %1 de %28-10, pp. 569 - 585, 1972.
- [133] N. Ghobadi, «Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure,» *Int Nano Lett*, n° 3, pp. 2 1-4, 2013.
- [134] H. Guo, N. Dong, M. Yin, W. Zhang, L. Lou y S. Xia, «Visible Upconversion in Rare Earth Ion-Doped Gd₂O₃ Nanocrystals,» *J. Phys. Chem.*, n° 108, pp. 19205-19209, 2004.
- [135] W. B. White y V. G. Keramidas, «Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure,» *Spectrochimica Acta*, vol. 28A, pp. 501-509, 1972.
- [136] A. Mitra, A. S. Mahapatra, A. Mallick, A. Shaw, M. Ghosh y P. K. Chakrabarti, «Simultaneous enhancement of magnetic and ferroelectric properties of LaFeO₃ by co-doping with Dy³⁺ and Ti⁴⁺,» *J. Alloys and Compounds*, n° 726, pp. 1195-1204, 2017.
- [137] B. Martínez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet y C. Monty, «Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in g-Fe₂O₃ Nanoparticles,» *Phys. Rev. Lett.*, n° 1, pp. 181-184, 1998.
- [138] M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic y I. Milosevic, «Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method,» *Appl. Surf. Sci.*, n° 320, pp. 183-187, 2014.



A:

Gd–Gd₂O₃

multimodal

nanoparticles as

labeling agents

Gd – Gd₂O₃ multimodal nanoparticles as labeling agents

Pedro Perdigon-Lagunes^{1*}, Octavio Estevez¹, Cristina Zorrilla Cangas¹, Raul Herrera-Becerra¹

¹Universidad Nacional Autonoma de Mexico (UNAM), Instituto de Fisica, Mexico City, CDMX, Mexico
*pedroperdigon@estudiantes.fisica.unam.mx

ABSTRACT

Lanthanide nanoparticles had the possibility to couple many imaging techniques into a sole labeling agent has awoken high expectations on personalized medicine or <<Theranostics>>. This is possible due to their intrinsic physic – chemical properties. Combining different imaging techniques physicians may provide a better treatment and perform surgical procedures that might increase the survival rate of patients. Hence, there is an enormous opportunity area for the development of lanthanide multimodal nanoparticles. For this study, we synthesized Gd – Gd₂O₃ nanoparticles at room temperature by reduction method assisted by Tannic acid, and later we doped them with different ratios of Eu. The nanoparticles were analyzed through high resolution microscopy (HRTEM), Raman Spectroscopy, luminescence, and magnetic characterizations. We found small nanoparticles with a mean size of 5 nm, covered in a carbonaceous layer. In addition, different emissions were detected depending on Eu concentration. Finally, the magnetization vs. temperature recorded under zero field cooled (ZFC) and field cooled (FC) conditions exhibit an antiferromagnetic to ferromagnetic phase transition in samples with Gd₂O₃, and hysteresis loops recorded at 100 Oe and 2 K showed a relevant magnetization without magnetic remanence. Hence, these nanomaterials have interesting properties to be tested in biocompatibility assays.

I INTRODUCTION

Lanthanide nanoparticles have captured the attention in many fields, such as energy conversion, sustainability, electronics, photonics and biomedicine.[1-5] The promise of coupling many imaging techniques into a sole labeling agent has awoken high expectations on personalized medicine or <<Theranostics>>.[4,6,7]

Magnetic resonance imaging (MRI) treatments offer the opportunity to detect in a non – invasive form of cancerous formations with the help of labeling agents such as SPIONs,[8,9] Gd³⁺ chelates,[10] and Gd – based nanoparticles.[7,11,12] However, lanthanide based nanoparticles are able to fuse other techniques due to their intrinsic physic – chemical properties. Combining different techniques such as MRI/Endoscopy, computerized tomography (CT)/Positron emission tomography (PET), CT/MRI, and Endoscopy/CT might provide a better treatment approach for hidden diseases as cancerous tumors. In addition, an interesting aspect of using these types of labeling agents is the opportunity to perform surgical procedures in situ; this gives the possibility of detecting and acting at the same time, increasing the survival rate of the patients.

Therefore, we identified an opportunity area for the development of lanthanide multimodal nanoparticles. For this study, we synthesized Gd – Gd₂O₃ nanoparticles at room temperature by reduction method assisted by Tannic acid. Owing to the chemistry of lanthanides, other nanoparticles were also tested in comparison: EuO, GdEu alloy, and Gd doped in 5% with Eu (Gd@Eu), all synthesized with the same method. Then, we analyzed nanoparticles through HRTEM, Raman Spectroscopy, luminescence, and magnetic characterizations. With these studies, we may understand the potential of these nanoparticles as multimodal labeling agents for biomedicine.

II SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

The nanoparticles were synthesized through reduction reaction using tannic acid as reduction agent.[13-15] A similar method was used to synthesize different lanthanide nanoparticles;[3,16-19] however, for this case we used synthetic tannin instead of plants, with similar results.

To synthesize the Gd – Gd₂O₃, EuO and Eu doped Gd nanoparticles for each lanthanide a 3mM dissolution of Gd(NO₃)₃ • 6 H₂O (Sigma Aldrich MW 451.36 99.999%) and Eu(NO₃)₃ • 5 H₂O (Sigma Aldrich MW 428.06 99.9% trace metals) was prepared in 15 ml of deionized water and a dissolution of 0.045 mM of Tannic acid (C₇₆H₅₂O₄₆) (Sigma Aldrich MW 1701.20 Zn ≤ 0.005% Heavy metals ≤ 0.003 %) also in 15 ml of deionized water was prepared. In addition, a 0.1 M dissolution of NaOH (J.T. Baker MW 40.00 98.4%) in 5 ml of deionized water was prepared to regulate the pH of the synthesis. On constant stirring, 15 ml of Gd(NO₃)₃ • 6 H₂O dissolution were added with 15 ml

of Tannic acid for Gd – Gd₂O₃; in the case of EuO 15 ml of Eu(NO₃)₃ • 5 H₂O, were used with 15 ml of Tannic acid. For hybrid nanoparticles Gd was replaced with Eu dissolution in 50% for GdEu and 5% for Gd@Eu. Then, each dissolution was added NaOH dissolution until they reached pH 11 and sonicated for 5 minutes with the intention of activating all the clustering sites. Then to stop the growth of the nanoparticles, the dissolution was frozen into liquid nitrogen and finally was lyophilized until it dried.

TEM micrographies were taken on a JEOL JEM-2010F FasTem a 200 keV, and a fast Fourier transform (FFT) was performed over a HRTEM micrographie using Gatan 3.7.0 software to obtain structural information.[20] Raman spectra were taken in a Thermo Scientific DXR Raman Microscope device with a 633 nm laser excitation, to avoid fluorescence. Luminescence spectra were taken in a Pelking Elmer device with a 290 nm excitation in a quartz cell. Magnetic measurements were taken in a SQUID device model MPMS3.

III RESULTS AND DISCUSSION

a. Nanoparticles characterization

TEM microscopy

In Figure 1 a nanoparticle matrix made from tannic acid was observed, with an approximate size of 30 nm. This structure engulfed our nanoparticles. From figure 1 we obtained their size, their diameter varies from 2 to 8 nm. Thus, they might be candidates for biomedicine due to its dimensions. The nanoparticles had a compact crystalline – like structure, similar to truncated cuboctahedrons. Figure 1 also shows as an insert a HRTEM image from one of these nanoparticles, and this one was used to obtain crystallographic information through a FFT. In this case, the reflections were compared to crystallographic bases using our software to determine the crystalline like structure. [21-23] The analysis indicated the presence of β - Gd and C – Gd₂O₃ phases.

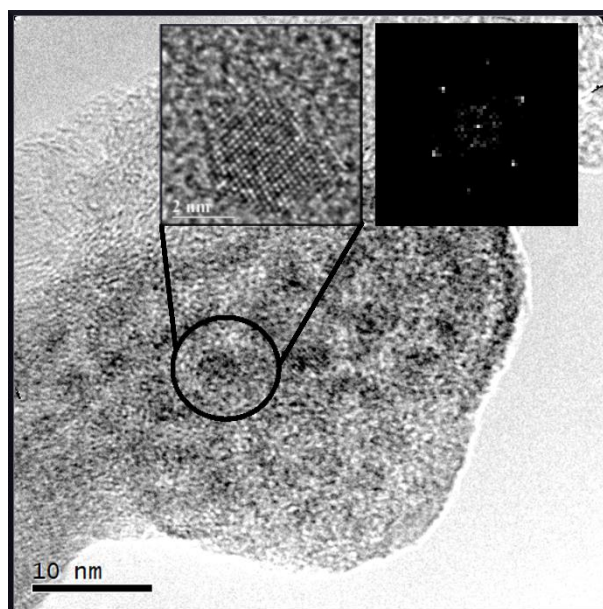


Figure 1: Gd-Gd₂O₃ nanoparticles are engulfed by a tannin the mean size is 5 nm. As an insert, a HRTEM nanoparticle was taken; then, a FFT was performed to obtain structural information.

Using these Gd – Gd₂O₃ nanoparticles as a starting point, we decided to dope these nanomaterials with Eu³⁺ in different proportions: 5% (Gd@Eu) and 50% (GdEu); in addition, we made a 100% EuO nanoparticle; on each case, we obtained Gd/Eu – oxide nanoparticles. Structurally, all the nanoparticles presented a similar shape and crystalline – like assembly. Nevertheless, other techniques were necessary to determine the type of oxide presented on each sample.

Raman spectroscopy

Figure 2 shows the Raman spectra taken over the lanthanide nanoparticles, some fluorescence emission persisted. In 180 cm⁻¹ a clear bound between Gd or Eu with O was revealed. Gd and Eu had similar Raman response, both had the C-type rare earth oxide structure. [24] On each case, we found the same structure which indicated that both materials were similarly self – ensembled.[25] In addition, we identified an organic layer at 720 and 1382 cm⁻¹ firmly attached over the nanoparticles.

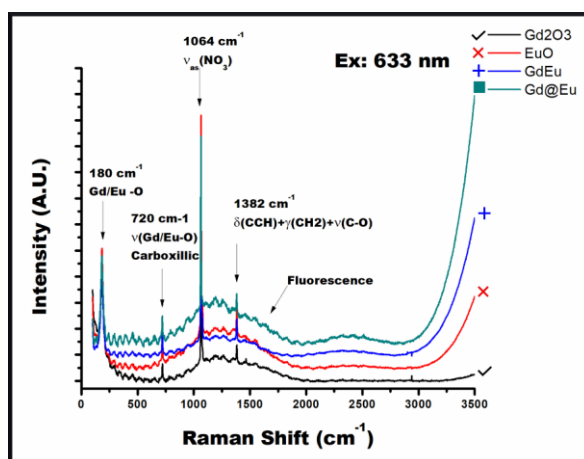


Figure 2: Raman spectra of lanthanide nanoparticles. On each case, similar structure was found. At 180 cm^{-1} and 720 cm^{-1} O – Gd/Eu interactions were present. A strong presence of carbonaceous cover was also revealed at 1382 cm^{-1} . A strong fluorescent component interfered with the spectra.

This interaction was clearly observable at Figure 1, where the nanoparticles were engulfed into an organic layer with a high density of nanoparticles, which might lead to increase the biocompatibility.[10] Therefore, microscopy and Raman results indicated the high efficacy of self – ensembled small nanoparticles with structure similar to bixbyite covered with a carbonaceous layer. As consequence of the bixbyite type structure, the lanthanides may behave as Gd^{3+} and Eu^{3+} ; hence, they should present interesting optical and magnetic properties. This was reflected on the luminescence effect observed at the Raman spectra.

b. Nanoparticles optic and magnetic properties

Luminescence

In this case (Figure 3), different behaviors were found. In Gd_2O_3 , EuO and GdEu samples the same emission in 417 nm was revealed, this corresponded to UV lanthanide excitation; however, in Gd@Eu the emission was displaced to 430 nm . This may indicate a special coupling between Gd and Eu. Another interesting result was found only in EuO . This sample presented peculiar emissions, at 354 and 685 nm . In the literature, [26] emission from $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ corresponded mostly to a transition $^5\text{D}_0$ to $^7\text{F}_1$ that depended on the excitation of Eu^{3+} ions that doped Gd_2O_3 . Due to its structure, we expected to find Eu^{3+} emissions; nevertheless, in our results we found a mayor presence of Eu^{2+} over Eu^{3+} , this result was unexpected.

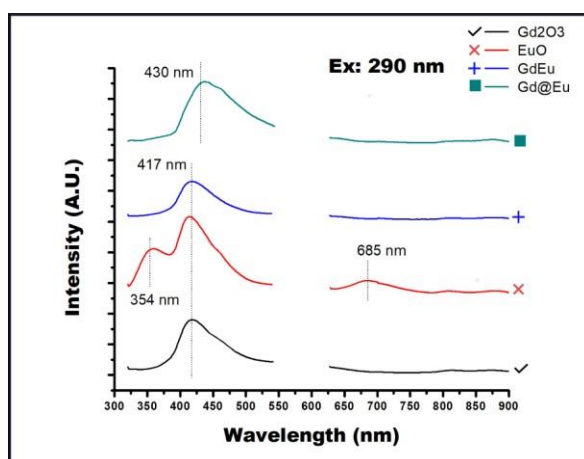


Figure 3: Luminescence spectra of lanthanide nanoparticles. Depending on the composition of the nanoparticles, different emissions were localized. Interestingly, in all cases Gd^{3+} or Eu^{3+} were present but in EuO . In that case the emissions corresponded to Eu^{2+} .

In figure 3 we observed Gd@Eu nanoparticles did not behave as expected. In this case, Eu^{2+} emission was observed, instead of Eu^{3+} . A possible explanation is a symmetry break over the nanoparticle surface, where more oxygen was present. Consequently, to stabilize the nanoparticle Eu acquires a «3+» valence, while inside the nanoparticle the oxygen was less abundant, then it stabilized at «2+».

Therefore, in this case Gd@Eu may be formed as a composition of different valences. As a consequence, Gd@Eu might not correspond to $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. This was also present in the sample EuO. However, the emission from EuO at 685 nm corresponding to Eu^{3+} was very strong. Thus, more studies are required to understand the composition of these nanoparticles. Hence, this synthesis process might be used to tune the luminescence of lanthanide base nanoparticles just by changing the ratio of Gd – Eu by a reduction process; additionally, it may be possible to tune their oxidation state. Consequently, the optical properties may be modified.

ZFC – FC

In order to understand their magnetic properties, different magnetic studies were performed over the samples. Figure 4 presented ZFC – FC measurements, where Gd_2O_3 and Gd@Eu nanoparticles (figure 4(a) and 4(d)) presented a dual compartment, between 2 K - 25 K both samples reveal a ferromagnetic (FM) compartment, then at 25 K the nanoparticles switched to antiferromagnetic (AFM) behavior. This is clearly appreciable on the sudden changes that the slope presented. [27] EuO (figure 4(b)) showed a paramagnetic behavior, which might correspond to Eu^{2+} ions in the nanoparticle; moreover, an approximate blocking temperature can be depicted from the inflection point in ZFC plot (figure 4(b)) in T (K) vs M (emu/g), [28] in this case corresponding to 175 K. [8] GdEu presented a double transition (figure 4(c)); at 25 K it changes suddenly from FM to AFM, from 25 to 300 K a paramagnetic (PM) – like behavior was depicted. Figure 4(c) also presented an inflection point that might be interpreted as an approximation of a blocking temperature around 175 K. Therefore, it was the best candidate to present superparamagnetism. Nevertheless, a hysteresis was needed to fully reveal the magnetic characteristics of these lanthanide based materials.

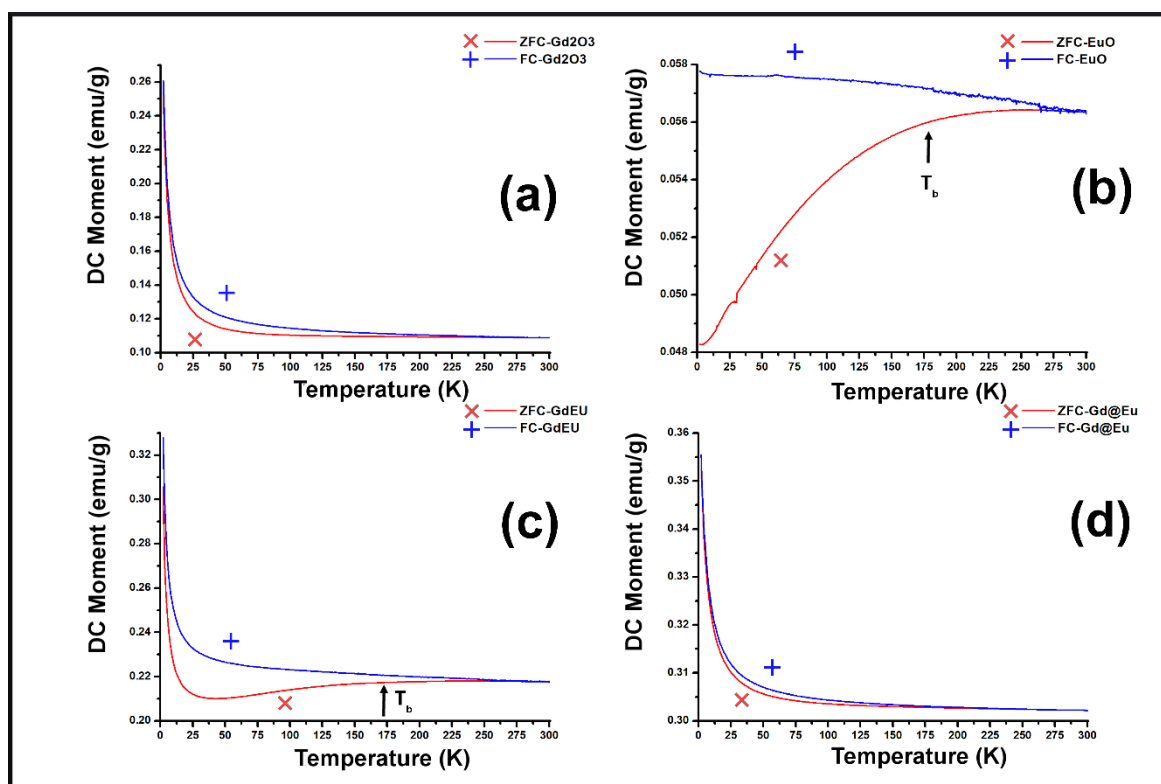


Figure 4: ZFC – FC studies were performed on each sample (a) Gd_2O_3 , (b) EuO, (c) GdEu, (d) Gd@Eu. All samples that contained Gd were highly magnetic with a FM – AFM transition; Eu oxide was paramagnetic which indicates the presence of Eu^{2+} ; however, the most interesting behavior was depicted at GdEu sample, were a double transition at 35 K was found, this may indicate an AFM transition and a PM behavior over 35 K. In Eu and GdEu samples a blocking temperature (T_b) was possible to approximate as the inflection point in ZFC cycle.

Hysteresis at 2K

Figure 5 shows hysteresis measurements over each sample. In this temperature, the EuO nanoparticles had a diamagnetic contribution. This was because at this temperature EuO nanoparticles did not properly magnetized and it is necessary to increase the temperature up to 175 K to observe a possible superparamagnetic behavior. The other nanoparticles presented a quasi – superparamagnetic compartment. This conduct was probably provoked by a dual phase of Gd – Gd_2O_3 mixture on the nanoparticles. Another interesting result is the difference in magnetization, owing to the increase of the field on GdEu and Gd@Eu. In this case, doping the Gd nanoparticles with 5% of Eu decreases the magnetization in comparison with the GdEu alloy. This may indicate the presence of Eu^{3+} in the Gd@Eu and Eu^{2+} in GdEu, which indicates a strong interaction between both lanthanides. In addition, as an insert in Figure 5 an enlargement around zero field was shown; in this case all nanoparticles did not present any magnetic remanence. This is a consequence of the size of the nanoparticles.

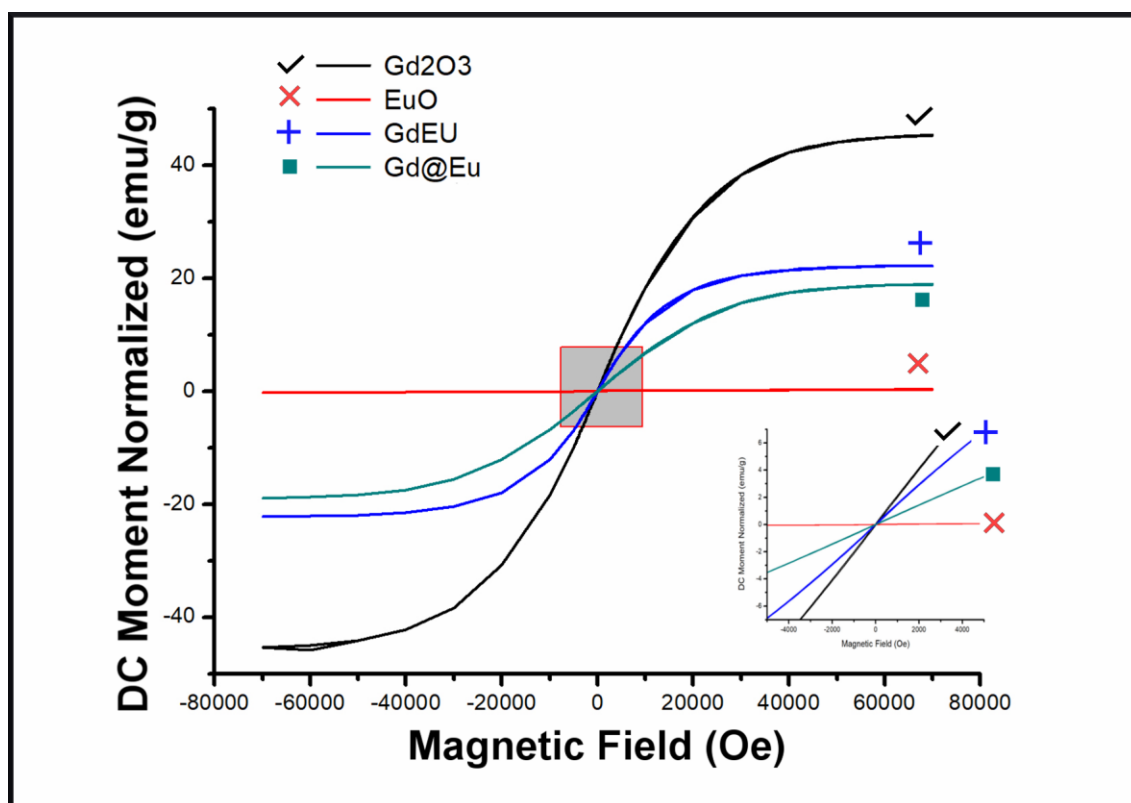


Figure 5: Hysteresis studies at 2 K were performed on each sample. As previously seen at ZFC – FC, all samples that contained Gd were highly magnetizable, Eu oxide was diamagnetic at that temperature. In addition, all nanoparticles with Gd might present superparamagnetic behavior. As an insert, an amplification around 0 Oe demonstrate that these nanoparticles had no magnetic memory to their size.

IV CONCLUSIONS

Lanthanide based nanoparticles were synthesized and tested with different techniques to demonstrate their potential as labeling agents. In this work, we successfully self – ensembled four different lanthanide nanoparticles: Gd – Gd₂O₃, EuO, GdEu and Gd@Eu. TEM microscopy revealed an enormous population of nanoparticles engulfed by an organic layer, while Raman spectroscopy demonstrated this organic layer is tightly bound to the nanoparticles. In addition, Raman showed the composition and partial structure of the nanoparticles. As a consequence of both techniques, the nanoparticles depicted a promising material to be used in biomedicine. Luminescence and SQUID characterization demonstrated interesting optical and magnetic properties coupled in our nanoparticles, as a consequence of their size, structure and composition. Therefore, our nanomaterials had interesting properties to be tested as optical and magnetic contrast agents for imaging techniques or even multimodal probes, due to the conjunction of magneto-optic attributes. Specially, GdEu and Gd@Eu presented an interesting fusion of properties such as size, luminescence and magnetism; EuO and GdEu presented a possible superparamagnetic behavior, this made them also candidates to be used as agents for hyperthermia. Hence, through our synthesis method, it was possible to obtain hybrid nanoparticles and tune their properties depending on the ratio of lanthanides. This opened the opportunity to generate easy tunable multimodal labeling agents based on lanthanides with applications in biomedicine. However, more work is necessary to tune the nanoparticles and obtain a contrast agent that may also be used as treatment.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank to Roberto Hernandez from IF-UNAM for TEM micrographies and EDX analysis, Antonio Morales and Alejandro Herrera from IF-UNAM for PXRD patterns and analysis, and Maria Cristina Flores from IF-UNAM for the luminescence analysis. We would like to thank to Cristian Sosa-Mosquera and Anna L. Aranda-Poucel for the style and grammar correction. We would also like to thank CONACyT and DGAPA project IN108915 for its economic support.

REFERENCES

1. F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen and X. Liu, *Nature Materials*, **10**, 968–973 (2011).
2. J. A. Ascencio, A. C. Rincon and G. Canizal, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8806–8812 (2005).
3. J. A. Ascencio, A. Medina-Flores, L. Bejar, L. Tavera, H. Matamoros and H. B. Liu, *J. Nanosci. and Nanotech*, **4**, 1044–1049 (2006).
4. Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7456–7457 (2004).
5. R. Bazzi, M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein and P. Perriat, *J. Luminescence*, **102–103**, 445–450 (2003).
6. W. Xu, K. Kattel, Y. Park, Y. Chang, T. J. Kim and G. H. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys*, **14**, 12687–12700 (2012).
7. Z. Shi, K. G. Neoh, E. T. Kang, B. Shuter and S.-C. Wang, *Contrast Media Mol. Imaging*, **5**, 105–111 (2010).
8. M. Tadic, M. Panjan, V. Damnjanovic and I. Milosevic, *Appl. Surf. Sci.*, **320**, 183–187, (2014).
9. C. Rodríguez-Torres, S. Stewart, C. Adán and A. Cabrera, *J. Alloys and Compounds*, **495**, 485–487 (2010).
10. M. Riri, M. Hor, F. Serdaoui and M. Hlaibi, *Arabian Journal of Chemistry*, **2**, S1478–S1486 (2016).
11. M. Norek, G. A. Pereira, C. F. G. C. Geraldles, A. Denkova, W. Zhou and J. A. Peters, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10240–10246 (2007).
12. J. Y. Park, M. J. Baek, E. S. Choi, S. Woo, J. H. Kim, T. J. Kim, J. C. Jung, K. S. Chae, Y. Chang and G. H. Lee, *ACS Nano*, **11**, 3663–3669 (2009).
13. M. Santana-Vázquez, O. Estevez, F. Ascencio-Aguirre, R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, C. Zorrilla and R. Herrera-Becerra, *Appl. Phys. A*, **122**, 868 1-7 (2016).
14. F. M. Ascencio-Aguirre and R. Herrera-Becerra, *Appl. Phys. A*, **119**, 909–915 (2015).
15. F. M. Ascencio-Aguirre, L. Bazán-Díaz, R. Mendoza-Cruz, M. Santana-Vázquez, O. Ovalle-Encinia, A. Gómez-Rodríguez and R. Herrera-Becerra, *Applied Physics A*, **123**, 155 1-6 (2017).
16. J. A. Ascencio, Y. Mejia, H. B. Liu, C. Angeles and G. Canizal, *Langmuir*, **19**, 5882–5886 (2003).
17. J. A. Ascencio, A. C. Rincon and G. Canizal, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8806–8812 (2005).
18. J. A. Ascencio, A. C. Rodríguez-Monroy, H. B. Liu and G. Canizal, *Chemistry Letters*, **33**, 1056 – 1057 (2004).
19. P. Perdigon-Lagunes, J. A. Ascencio and A. Agarwal, *Appl. Phys. A*, **4**, 2265–2273 (2014).
20. G. S. Team, "Digital Micrograph (TM) 3.7.0 for GMS 1.2," Gatan Inc., Pleasanton, (1999).
21. R. Galicia, R. Herrera, J. Rius, C. Zorrilla and A. Gómez, *Rev. Mex. Fis.*, **59**, 102–106 (2013).
22. I.C. f. D. Data, "Powder Diffraction File, #12-0797".
23. I.C. f. D. Data, "Powder Diffraction File, #65-7936".
24. W. B. White and V. G. Keramidas, *Spectrochimica Acta*, **28A**, 501-509 (1972).
25. M. V. Abrashev, N. D. Todorov and J. Geshev, *J. Appl. Phys.*, **116**, 103508 1-7 (2014).
26. N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, C. Shivakumara, K. Narahari and R. P. S. Chakradhar, *S.A.A.*, **86**, 8-14 (2012).
27. A. Mitra, A. S. Mahapatra, A. Mallick, A. Shaw, M. Ghosh and P. K. Chakrabarti, *J. Alloys and Compounds*, **726**, 1195-1204 (2017).
28. B. Martínez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet and C. Monty, *Phys. Rev. Lett.*, **1**, 181-184 (1998).

B:

Alkaline tannin
assisted synthesis
of β -Gd and Gd_2O_3
nanoparticles at
room temperature





Alkaline tannin assisted synthesis of β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles at room temperature

Pedro Perdigon-Lagunes¹ · Octavio Estevez¹ · Cristina Zorrilla¹ · Alfredo Gomez¹ · Raul Herrera-Becerra¹

Received: 28 May 2018 / Accepted: 6 July 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

In this work, we synthesized β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles through a sonic-chemical method at room temperature assisted with tannic acid as reduction agent. A structural characterization was done using diverse techniques such as HRTEM, EDX, and PXRD to identify the phases presented in the nanoparticles. Our results suggest a plausible self-assembling mechanism. It is concluded that it is possible to synthesize lanthanide nanoparticles without burning the samples, keeping the nanostructure and size properties. These kind of nanoparticles might lead to new applications in biosensors or theranostics.

Keywords Synthesis · Lanthanide · Nanoparticles · HRTEM/FFT

1 Introduction

Lanthanides are elements capable of revolutionizing different aspects of our daily lives. Indeed, these materials are present in many technologies with enormous impact in our society [1–5]. One of the most important uses of lanthanides as nanomaterials is present in the medical field of theranostics or personalized medicine [6–8]. In this medical area, imaging systems such as Magnetic Resonance Imaging (MRI) has increased its sensibility as consequence of the use of these materials. Gd-based magnetic contrast agents have increased their efficiency for diagnostic tools [2, 9, 10]; hence, detection of tumors is more accurate. A disadvantage is that lanthanides are elements that do not belong to the human body. When Gd is used as a contrast agent, it is wrapped in chelates [11–13]. These organic molecules cage Gd^{3+} ions, protecting them and preventing contact with living cells [14–17].

Even though the Gd^{3+} ions are protected, there have been some cases where chelates liberate ions in the bloodstream. In these cases, Gd^{3+} ions can affect the kidney [18, 19], due to their high reactivity. A possible solution to this problem is to replace ions with small nanoparticles [10, 20]. The

lanthanide nanoparticles might be more stable than the ions of rare earth elements and might provide interesting properties in physical chemistry, such as superparamagnetism, energy transport, and up–down conversion [3, 4, 9, 20, 21]. Even though some nanotoxicity has been found [22], when covered with specific molecules, their biocompatibility increased [23]. These might lead to self-reporting treatments based on magnetic nanoparticles [9, 20].

Therefore, a crucial challenge is to generate small, low-cost Gd-based nanoparticles with possible applications in theranostics. Nowadays, Gd_2O_3 nanoparticles are made with a chemical process in alkaline media, and then the powders are burnt to remove residues and rearrange the crystalline structure [1, 24–28]. In other cases, high pressure or high temperatures have been applied to improve the structure [29, 30]. This article presents β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles successfully synthesized in alkaline reduction assisted by tannic acid at room temperature. This method has been used in our research group to synthesize other materials and has proven its effectiveness [31, 32]. The crystalline-like structure was studied with HRTEM, EDX and PXRD. These results reveal the formation of β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles and the correlation between the pH, size and the dominant phases.

✉ Pedro Perdigon-Lagunes
pedroperdigon@estudiantes.fisica.unam.mx

¹ Circuito de la Investigacin S/N, Materia Condensada,
Instituto de Fsica, UNAM, Apartado Postal 20-364,
Ciudad de Mexico C.P. 01000, Mexico

2 Experimental details

To synthesize β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles a 3 mM dissolution of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich MW 451.36 g/mol 99.999%) in 15 ml of deionized water and a dissolution of 0.045 mM of tannic acid ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) (Sigma-Aldrich MW 1701.20 g/mol with Zn < 0.005% and heavy metals < 0.003%) also in 15 ml of deionized water were prepared. Then, a 0.1 M dissolution of NaOH (J.T. Baker MW 40.00 g/mol 98.4%) in 5 ml of deionized water was prepared to regulate the pH in the synthesis. At constant stirring, 15 ml of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were added with 15 ml of tannic acid. Then NaOH was gradually added to the dissolution, and the pH was increased until it reached the desired value. A variety of different pH values were tested: 5, 8, 9, 11. The dissolution was sonicated for 5 minutes with the intention of activating all the clustering sites. Then to stop the growth of the nanoparticles, the dissolution was frozen into liquid nitrogen and was lyophilized until it dried.

With the intention of characterizing the nanoparticles by Transmission Electron Microscopy (TEM), the powders were suspended in Ethanol and diluted to obtain a transparent solution. Then a drop of the nanoparticle dissolution was put over a TEM copper grid covered with a carbon layer and shielded until dry. The TEM micrographs were taken on a JEOL JEM-2010F FasTem, a 200 keV equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), allowing the identification of nanoparticle composition. Subsequently, a fast-Fourier transform (FFT) was performed on selected areas of the images of the nanoparticles. The FFT was obtained using the Gatan 3.7.0 software [33]; we selected a square area corresponding to a nanoparticle with possible structural information. Then using our software [34], we determined the possible candidates for the crystalline structure and they were compared to the data in crystallographic tables [35, 36]. Powder X-ray Diffraction (PXRD) spectra were taken in a PXRD D8 Advance Bruker AXS using CuK radiation, where the spectra were acquired in a 2θ angle geometry in a range from 4° to 130° with a 0.019° step and the spectra were compared with data in the crystallographic tables.

3 Results and discussion

3.1 TEM microscopy

The synthesis was performed successfully many times in order to check its repetitiveness. Here are presented the best results for each case. Figure 1 shows an analysis of

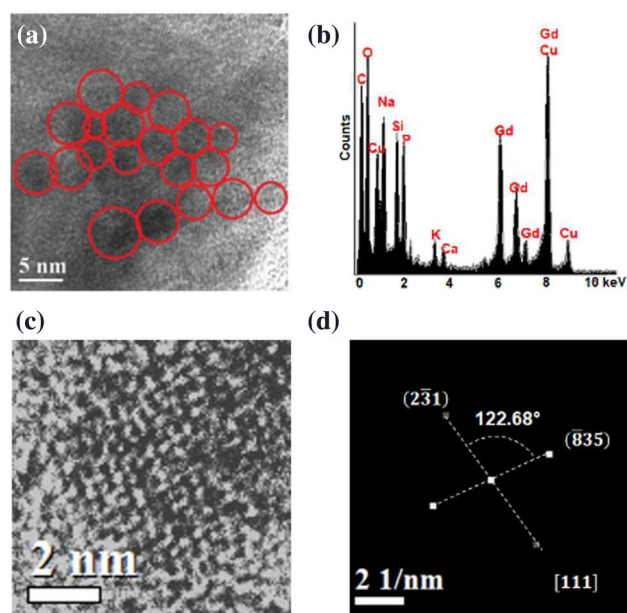


Fig. 1 Gd_2O_3 nanoparticles synthesized at pH 5: **a** Global visualization of nanoparticles, **b** EDX, **c** Gd_2O_3 nanoparticle HRTEM, **d** Gd_2O_3 FFT

nanoparticles synthesized by an alkaline reduction assisted by tannic acid at pH 5. Figure 1a reveals a high population of nanoparticles engulfed by residual tannin and Fig. 1b presents a representative EDX, in spite of the presence of other elements in the sample, such as C, Na, Si, K, O, Ca and Cu, it was possible to identify the presence of Gd, which comes most probably from the nanoparticles. O is present in the nanoparticles, the tannic acid residues and bound to other elements. The C on the sample was found in the support layer of the TEM grids and a residual part of the tannin, whereas the Cu belonged to the copper grid. Si detached from the glass vials where the samples were synthesized, Na was the base used to control the pH, and K and Ca were impurities from the main reagents.

Figure 1c shows a typical nanoparticle synthesized at pH 5 in HRTEM, and as complement Fig. 1d presented its FFT. With the help of indexing software [34], we determined an approximate crystalline structure. From the FFT figure we obtained the coordinates of the most intense reflections, and then we loaded this information into the indexing software, and an angle was calculated. Then, crystallographic tables were loaded in the program to compare with the computed results. The program found the best solution; latter the crystalline analysis was corroborated through PXRD. As it was difficult to find nanoparticles that presented a crystalline structure, we measured as many as we found on each sample. In this case, we measured Gd_2O_3 with structure BCC $\text{Ia}3^- (206)$.

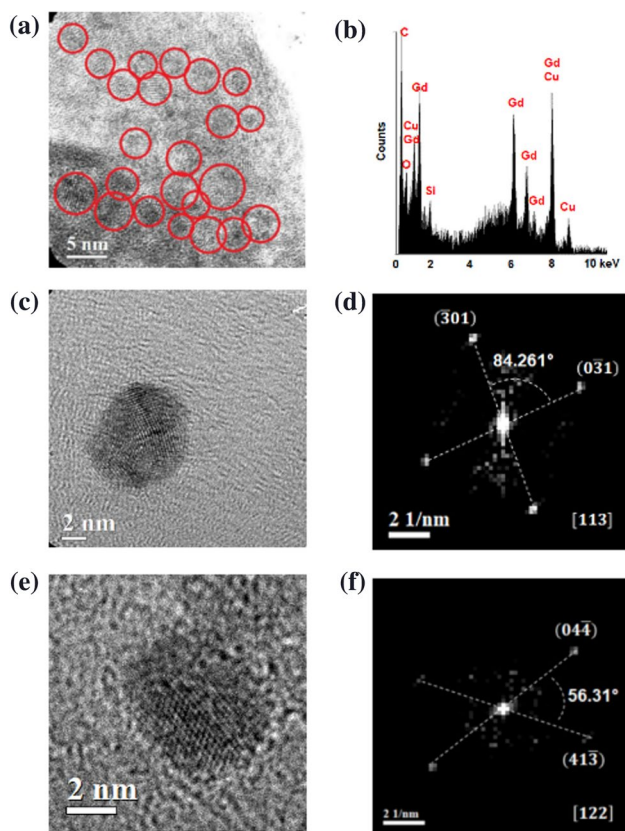


Fig. 2 β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles synthesized at pH 8: **a** Global visualization of nanoparticles, **b** EDX, **c** β -Gd nanoparticle HRTEM, **d** β -Gd FFT, **e** Gd_2O_3 nanoparticle HRTEM, **f** Gd_2O_3 FFT

Figure 2a shows Gd-based nanoparticles synthesized at pH 8, while Fig. 2b displays a representative EDX. In this case, the presence of C, Si, K, Ca, O and Cu was found as companion elements; certainly Gd was present. However, in this case the intensity of the oxygen was very small. To understand this decline it was necessary to analyze the nanoparticles through HRTEM/FFT. The mathematical fit proposed two different structures, a metallic-like structure corresponding to β -Gd BCC Im3m (229) for Fig. 2c, d, and as expected, Gd_2O_3 Ia3⁻ for Fig. 2e, f. This was a remarkable result, because it is complicated to obtain metallic lanthanide phases, and explains the diminished presence of oxygen in the sample. In the literature [37], metallic Gd presents magneto-optic properties; hence, it may be interesting to explore in other work these properties. Once β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles were synthesized at pH 8, two more pH were tested, pH 9 (Fig. 3) and pH 11 (Fig. 4), with the purpose of understanding the self-assemble conditions.

The results at pH 9 and 11 were similar to those in the pH 8 case. In both cases, a dense particle distribution was found and in the EDX the presence of Gd, with almost the same companion elements, such as C, Si, K, Ca, O and Cu. However, as the pH increases the relative presence of

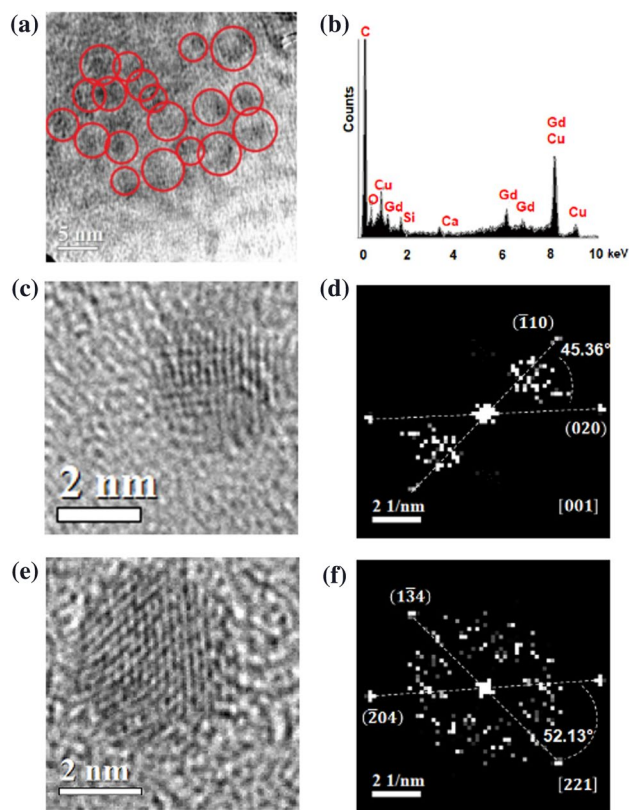


Fig. 3 β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles synthesized at pH 9: **a** Global visualization of nanoparticles, **b** EDX, **c** β -Gd nanoparticle HRTEM, **d** β -Gd FFT, **e** Gd_2O_3 nanoparticle HRTEM, **f** Gd_2O_3 FFT

oxygen declined and at pH 11 a clear presence of Na was detected. It is important to clarify that in pH 9 the intensity of the elements decreased except for carbon; in this case, the zone was localized at the carbon support layer. Hence, it did not correlate with the pH control. In addition, β -Gd BCC Im3m (229) and Gd_2O_3 Ia3⁻ phases were present in both samples. This indicated an interesting tendency: in all cases is possible to obtain Gd_2O_3 . However, the presence of metallic-like phase β -Gd was intriguing, due to the high tendency of lanthanides to become oxidized; hence more information was required to understand these nanoparticles.

To comprehend better the nanoparticles the statistical size distribution was determined for all the samples. For each case, at least 150 nanoparticles were measured. Then, a normalized class histogram was built. This is presented in Fig. 5, where a size distribution is presented as a function of the increment of pH. Some peaks found at pH 5, 8 and 9 correspond to the most representative sizes on each case. However, pH 11 behaved differently, presenting nanoparticles smaller than 4 nm and it concentrated the highest population of its nanoparticles around 3 nm in diameter. This was a notable result, because it indicates it is possible

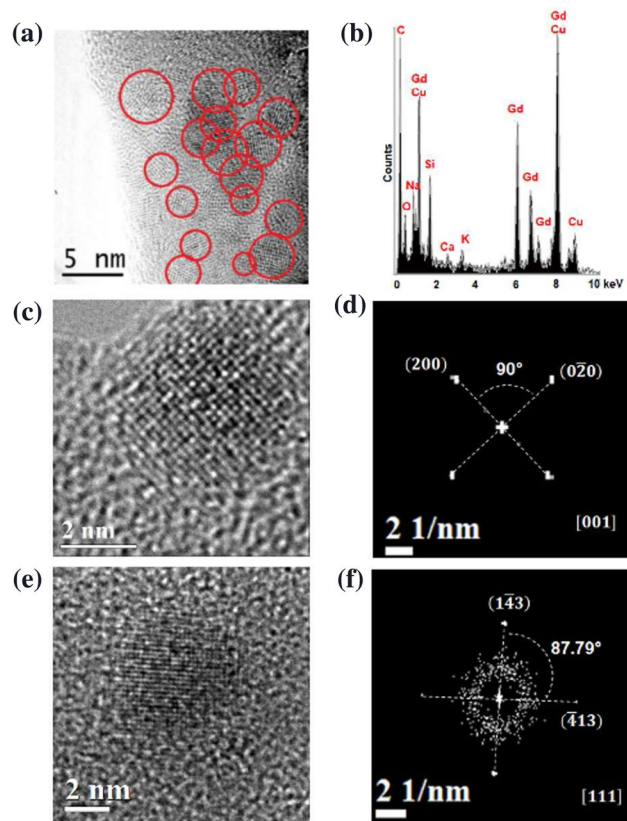


Fig. 4 β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles synthesized at pH 11: **a** Global visualization of nanoparticles, **b** EDX, **c** β -Gd nanoparticle HRTEM, **d** β -Gd FFT, **e** Gd_2O_3 nanoparticle HRTEM, **f** Gd_2O_3 FFT

to control size and distribution of nanoparticles through pH modification [5].

These results were significant because previous works reveal that it is necessary to add energy to assemble the atoms into nanoparticles; this is due to the electron structure of rare-earth elements [38]. In our case, instead of burning or increasing the pressure over the sample, we use tannic acid as reducing agent. As the pH grows, the localization of reactive sites on metallic Gd(0) increases; this is clearly observable in Figs. 2, 3 and 4, where as the pH increases, β -Gd phase appears. In order to corroborate the crystalline phases localized through FFT analysis it is necessary to use a third characterization technique, in this case PXRD was selected as a complementary technique.

3.2 PXRD

Figure 6 shows PXRD patterns from different nanoparticles made in pH 5, 8, 9, and 11. In all cases the $Ia\bar{3}m$ BCC phase of Gd_2O_3 was found. However, in all samples, except the pH 5 one, a metallic component was also present corresponding to $Im\bar{3}m$ β -Gd (229). This information was consistent with the nanoparticles found and analyzed

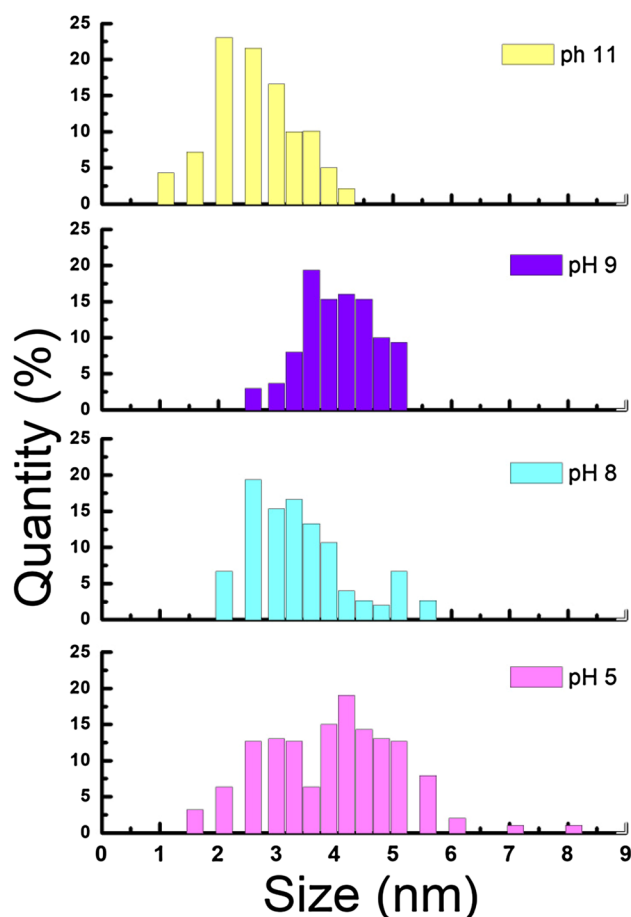


Fig. 5 Size distribution for β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles synthesized at different pH

by HRTEM. We observe a mixture of both metallic and oxide phases. To make sense of these results, it is necessary to understand the synthesis process under different pH conditions.

When the reaction started, the pH was close to 4 as the ionic dissolution was added to the tannic acid solution; this did not provide any electrons from the reducing agent. The reaction was activated due to the presence of NaOH rising the pH from 4 to 5; however, the dissociation constant (pKa) in tannic acid for maximum electron release is 10.2 [39], so at pH 11 we can expect the maximum reduction. Thus, it was necessary to add NaOH as a catalyst to improve the reaction. Therefore, an excitation of electronic states might be promoted through the liberation of free electrons from our tannin into the media, and with the addition of highly-localized energy from ultrasonication (cavitation) [40–42]. The lowest energy deprotonation started at pH 5. Hence, it had opportunity to easily couple with Gd(0) to build Gd_2O_3 nanoparticles, due to its high-energy stability [43]; as a consequence, the formation of Gd_2O_3 was easily promoted.

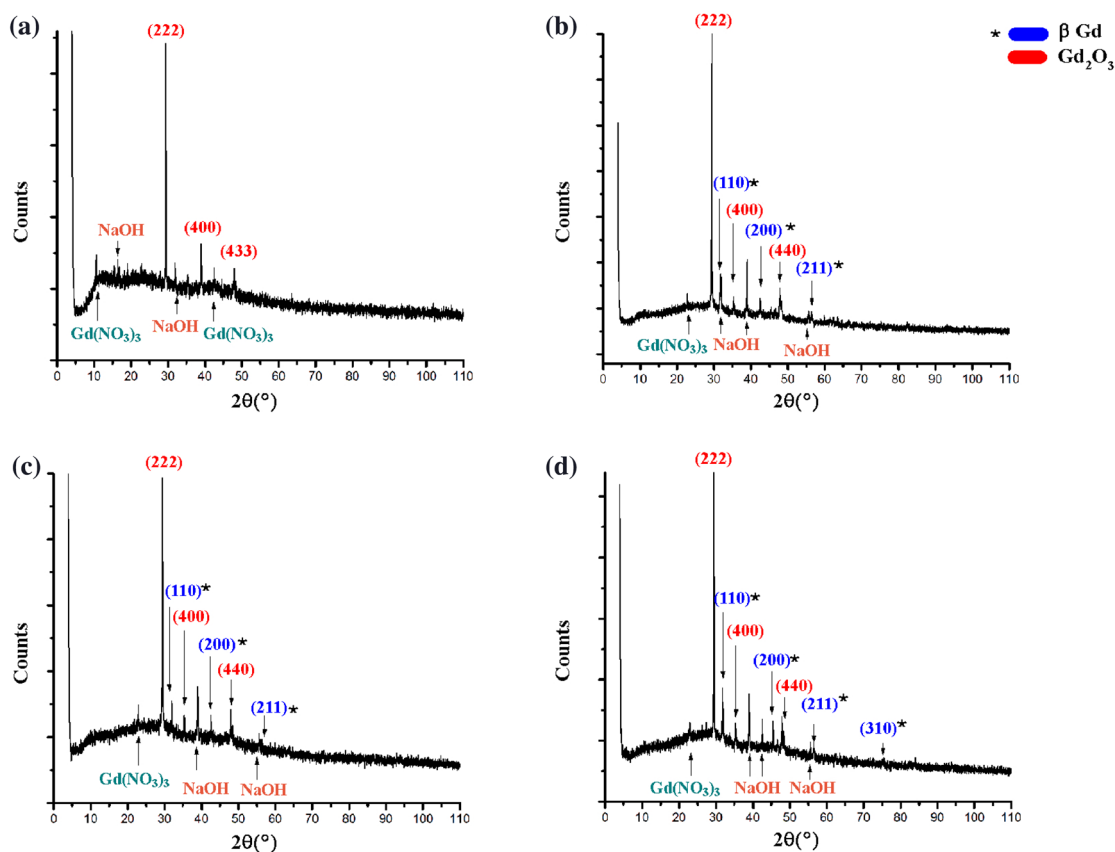


Fig. 6 PXRD of β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles synthesized at **a** pH 5, **b** pH 8, **c** pH 9, **d** pH 11. Gd_2O_3 Ia 3^- and β Gd Im $3m$ are present in all samples but pH 5, owing to the slowest reaction activation and the low quantity of reducing electrons from tannic acid deprotonation

However, in the rest of the samples a different promotion was encouraged due to a major release of free electrons. The Gd^{3+} ions were reduced into $Gd(0)$ and rapidly overpopulated the system. Subsequently, $Gd(0)$ atoms have a stronger tendency to bind with other $Gd(0)$ into metallic-like clusters, due to metallic affinity [38]. These might serve as seeds of nanoparticles. This was likewise aided by the cavitation process [41, 42], in which another localized energy burst was released due the interaction of Bjerknes forces in the rupture of bubbles [43]. This localized highly energetic events with temperatures in the range of 1600–9000 K, with a pressure close to 300 bar, a duration of approximately 1 ns and a cooling rate higher than 10^{12} K/s [44]. This process might promote the segregation rate into nanoparticles without modifying the whole sample. Then, the clusters or the nanoparticles were oxidized by the oxygen present in the aqueous solution.

4 Conclusions

In conclusion, we successfully synthesized β -Gd and Gd_2O_3 nanoparticles at room temperature through an alkaline reduction synthesis assisted by tannic acid. In comparison

with other methods, we did not need to calcinate, nor to subject the whole sample to high pressures; instead, we used a chemical reduction to induce a phase formation and a cavitation process to promote the growth of nanoparticles. The dependency of the size and structure was directly related to the pH, this was due to the pKa of the tannin. If the tannic acid did not liberate enough electrons into the system, the reaction did not occur; hence, we induced a preferential phase growth of Gd_2O_3 Ia 3^- at pH 5. Likewise, we found that as the pH increased, a growth of β -Gd Im $3m$ was promoted. The metallic phase is interesting for biomedical applications, due to their potential magneto-optic properties reported in the literature. TEM images demonstrated that the size of our nanoparticles was below 7 nm. The interaction with oxygen was clearly appreciated in the PXRD results. Though, more effort is needed to understand properly this kind of nanoparticles. These materials based on lanthanides might be relevant in emergent technologies.

Acknowledgements The authors would like to express heartfelt thanks to Diego A. Quiterio-Vargas from IF-UNAM and Francisco M. Ascencio-Aguirre from IF-UNAM for technical support, Roberto Hernandez from IF-UNAM for TEM micrographs and EDX analysis, Antonio Morales and Alejandro Herrera from IF-UNAM for PXRD patterns

and analysis. We would also thank to Cristian Sosa-Mosquera and Anna L. Aranda-Poucel for the style and grammar correction. We also appreciate Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia (CONACyT) and Direccion General de Asuntos del Personal Acadmico of Universidad Nacional Autonoma de Mexico (under Project DGAPA IN108915) for providing financial support.

References

1. Y.C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7456 (2004)
2. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D Appl. Phys.* **36**, R167 (2003)
3. F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu, *Nat. Mater.* **10**, 968 (2011)
4. W.G. van Sark, A. Meijerink, R.E. Schropp, in *Next Generation (Nano) Photonic and Cell Technologies for Solar Energy Conversion, 7772*, ed. by L. Tsakalakos (SPIE, San Diego, 2010), p. 777206
5. J.A. Ascencio, A. Medina-Flores, L. Bejar, L. Tavera, H. Matamoros, H.B. Liu, *J. Nanosci. Nanotech.* **4**, 1044 (2006)
6. J.A. Ascencio, A.C. Rincon, G. Canizal, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8806 (2005)
7. G. Ferro-Flores, F.D.M. Ramirez, J.I. Tendilla, G. Pimentel-Gonzalez, C.A. Murphy, L. Melendez-Alafort, J.A. Ascencio, B.Y. Croft, *Bioconjugate Chem.* **10**, 726 (1999)
8. D. Dosev, M. Nickkova, I.M. Kennedy, *J. Nanosci. Nanotech.* **3**, 1052 (2008)
9. M. Norek, G.A. Pereira, C.F.G.C. Geraldles, A. Denkova, W. Zhou, J.A. Peters, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10240 (2007)
10. M.A. McDonald, K.L. Watkin, *Acad. Radiol.* **4**, 421 (2006)
11. P. Huhtinen, M. Kivela, O. Kuronen, V. Hagren, H. Takalo, H. Tenhu, T. Lvgren, H. Hrm, *Anal. Chem.* **77**, 2643 (2005)
12. Z. Dong, F. Xiao-Yuan, T.D. Henning, W. Li, L. Wei-Yue, P. Hong, W. Xing, Z. Li-Guang, *Eur. J. Radiol.* **70**, 180 (2009)
13. S. Laurent, F. Botteman, L. Vander Elst, R.N. Muller, *Magn. Reson. Mat. Phys. Biol. Med.* **16**, 235 (2004)
14. C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **29**, 1750 (1990)
15. J.-P. Costes, F. Dahan, F. Nicodme, *Inorg. Chem.* **40**, 5285 (2001)
16. M. Riri, M. Hor, F. Serdaoui, M. Hlaibi, *Arab. J. Chem.* **2**, S1478 (2016)
17. F. Sardanelli, C. Losacco, A. Iozzelli, P. Renzetti, E. Rosso, R.C. Parodi, M. Bonetti, A. Murialdo, *Eur. Radiol.* **12**, 2077 (2002)
18. K.J. Murphy, J.A. Brunberg, R.H. Cohan, *Am. J. Roentgenol.* **167**, 847 (1996)
19. H.S. Thomsen, S.K. Morcos, P. Dawson, *Clin. Radiol.* **61**, 905 (2006)
20. J.Y. Park, M.J. Baek, E.S. Choi, S. Woo, J.H. Kim, T.J. Kim, J.C. Jung, K.S. Chae, Y. Chang, G.H. Lee, *ACS Nano* **11**, 3663 (2009)
21. Y. Cui, X. Fan, Z. Hong, M. Wang, *J. Nanosci. Nanotech.* **3**, 830 (2006)
22. X. Tian, X. Guan, N. Luo, F. Yang, D. Chen, Y. Peng, J. Zhu, F. He, L. Li, X. Chen, *J. Nanopart. Res.* **16**, 2594 (2014)
23. X. Tian, F. Yang, C. Yang, Y. Peng, D. Chen, J. Zhu, F. He, L. Li, X. Chen, *Int. J. Nanomed.* **9**, 4043 (2014)
24. M. Ledwaba, N. Masilela, T. Nyokong, E. Antunes, *J. Mol. Catal. A Chem.* **403**, 64 (2015)
25. E.S. Choi, J.Y. Park, K. Kattel, W. Xu, G.H. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **5**, 1532 (2010)
26. R. Bazzi, M.A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, P. Perriat, *J. Lumin.* **102103**, 445 (2003)
27. N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B.M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, C. Shivakumara, K. Narahari, R.P.S. Chakradhar, *Spectrochim. Acta A* **86**, 8 (2012)
28. B. Rudraswamy, N. Dhananjaya, in *Proceedings of the 11th WSEAS international conference on Electronics, Hardware, Wireless and Optical Communications, and proceedings of the 11th WSEAS international conference* (Cambridge, 2012)
29. H. Chen, C. He, C. Gao, Y. Ma, J. Zhang, X. Wang, S. Gao, D. Li, S. Kan, G. Zou, *J. Phys. Condens.* **19**, 425229 (2007)
30. C. Manikyala Rao, V. Sudarsan, R.S. Ningthoujam, U.K. Gautam, R.K. Vatsa, A. Vinu, A.K. Tyagi, *J. Nanosci. Nanotech.* **11**, 5776 (2008)
31. F.M. Ascencio-Aguirre, R. Herrera-Becerra, *Appl. Phys. A* **119**, 909 (2015)
32. M. Santana-Vzquez, O. Estevez, F. Ascencio-Aguirre, R. Mendoza-Cruz, L. Bazn-Daz, C. Zorrilla, R. Herrera-Becerra, *Appl. Phys. A* **122**, 868 (2016)
33. G.S. Team, *Digital Micrograph (TM) 3.7.0 for GMS 1.2* (Gatan Inc., Pleasanton, 1999)
34. R. Galicia, R. Herrera, J. Rius, C. Zorrilla, A. Gmez, *Rev. Mex. Fs.* **59**, 102 (2013)
35. I. C. f. D. Data, Powder Diffraction File, 12-0797
36. I. C. f. D. Data, Powder Diffraction File, 65-7936
37. M. Lisowski, P.A. Loukakos, A. Melnikov, I. Radu, L. Ungureanu, M. Wolf, U. Bovensiepen, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 137402 (2005)
38. H.Y. Yuan, H. Chen, A.L. Kuang, B. Wu, *J. Chem. Phys.* **135**, 114512 (2011)
39. ChemAxon (2017), <http://www.chemaxon.com> (4 May 2017; Online)
40. J. Wu, W.L. Nyborg, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1103 (2008)
41. M. Ashokkumar, *Ultrason. Sonochem.* **18**, 864 (2011)
42. K.S. Suslick, N.C. Eddingsaas, D.J. Flannigan, S.D. Hopkins, H. Xu, *Ultrason. Sonochem.* **18**, 842 (2011)
43. X. Xia, W. Hu, Y. Shao, *J. Phys. Chem. C* **119**, 8349 (2015)
44. R. Mettin, I. Akhatov, U. Parlitz, C.D. Ohl, W. Lauterborn, *Phys. Rev. E* **3**, 2924 (1997)

C:

Structural and
electronic
characterization
through
spectroscopy
analysis of Gd –
Gd₂O₃
nanoparticles

Structural and Electronic Characterization Through Spectroscopy Analysis of Gd–Gd₂O₃ Nanoparticles

Pedro Perdigon-Lagunes^{1,*}, Octavio Estevez¹, Cristina Zorrilla¹,
Jorge A. Ascencio^{2,*}, and Raul Herrera-Becerra¹

¹*Materia Condensada, Instituto de Física, Circuito de la Investigación S/N, UNAM, México, Ciudad de México, Apartado Postal 20-364, C.P. 01000, México*

²*Universidad Politécnica de Quintana Roo, Avenida Arco Bicentenario, Mza. 11, Lote 1119-33, Cancún, Quintana Roo C.P. 77500, México*

Based on the new necessity of residual dispensing of heavy metals (or even more, rare earths) that are part of the composition of multiple electronic components as the cellular phones or computers; this work reports the use of physical processes for taking advantage of elements from the electronic residues. Recycling and processing to generate nanomaterials is an attractive option, because the economic and ecologic perspectives. In this work, Gd–Gd₂O₃ nanoparticles (through a sonic-chemical method at room temperature assisted with Tannic acid as reduction agent), is reported. The structure characterization was performed over the samples using complementary techniques such as transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Raman and infrared spectroscopies. The obtained results are related to self-assembling mechanisms. As a complement, Ultraviolet-visible absorbance data was used to determine some electronic properties such as band structure. Therefore, this work has demonstrated the possibility of synthesizing lanthanide nanoparticles without burning the samples.

Keywords: Spectroscopy, Lanthanide, Nanoparticles, Band-Structure.

1. INTRODUCTION

The use of lanthanides as fundamental element for multiple devices, such electronic components, catalytic materials, magnets and other applications.^{1–5} Indeed, these materials are present in many technologies with enormous impact in our society, from alternative energy systems,⁶ to medicine.⁷ Nevertheless, the generation of residues containing lanthanide traces is growing exponentially. Therefore, the recovering, recycling and reusing tasks for those valuable resources, become quite important for our generation. One of the alternatives is to recover, grind and process electronics and transform them into nanomaterials with multiple possible applications.⁸

Between the most important uses of lanthanides as nanomaterials, is the medical field of theranostics or personalized medicine. Where, imaging systems such as Magnetic Resonance Imaging (MRI) has increased its resolution thanks to these materials.^{9–11} Besides, gadolinium

based magnetic contrast agents have increased their efficiency for diagnostic;^{2, 7, 12, 13} hence, detection of tumors had become more accurate with great benefits in the early detection and better treatment. Nevertheless, the costs of the materials and its processing are high expensive, restrictive, and its supply has been diminished.^{8, 14}

The use of Gd as a contrast agent requires of a chelates cover, because lanthanides can be harmful for humans,^{15, 16} that cage is used around Gd³⁺ ions avoiding risky toxic reactions.^{12, 13, 17} Even though the Gd³⁺ ions are passivated, there have been some cases where chelates release ions in the bloodstream with impact to the kidney,¹⁶ due to its high reactivity and not plenty link against the organic molecule. An option to reduce the risk is to use small nanoparticles instead lanthanide ions.^{18–21}

Lanthanide nanoparticles tend to be more stable than ions since the own nature to be formed, which depends on the surface energy minimization, but they provide other physicochemical properties, such as superparamagnetism, energy transport, and up–down conversion.^{3, 4, 18–21} Even when toxicity has been found for nanoparticles, when they

*Authors to whom correspondence should be addressed.

are covered with specific molecules, their biocompatibility is increased,^{20,21} which might lead to self-reporting treatments based on magnetic nanoparticles.

Gd₂O₃ nanoparticles have been reported as produced by chemical process in alkaline media, then the powders are burnt to remove residues and rearrange the crystalline structure.^{22–24} In other cases, high pressure was applied to improve the structure.²⁵

The use of these nanomaterials are also associated to alternative energy industry, because they can be used in alternative energy technologies, where this kind of materials are applied into magnetic devices such as aerogenerators as more efficient transducers, which may increase the electric conversion,^{26,27} and smaller and more powerful magnets that may lead to generate more efficient electric energy, due to the decrease of mechanical losses.⁴ Up–Down conversion materials are applied in solar energy as quantum photonic pumps to convert NIR radiation into visible or even UV light. This kind of emission solar cells may exploit for electric generation increase its efficiency and help to minimize their size as consequence of a broader absorption of electromagnetic spectrum.^{3,28–31}

The synthesis of two phase Gd–Gd₂O₃ nanoparticles in alkaline reduction assisted by tannic acid at room temperature is reported in this paper. The method has been used in our research group to synthesize other materials and has proven its effectiveness;^{32,33} those particles are formed with an organic molecules cage that increase the biocompatibility properties and is associate to eco-friendly synthesis methods. The atomistic structure arrays were studied with High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Powder X-ray Diffraction (PXRD), Fourier Transform Infra-Red (FTIR) and Raman spectroscopy techniques. The produced Gd–Gd₂O₃ nanoparticles are associated to the pH synthesis conditions and structural array as it has been demonstrated previously for biosynthesis methods.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Gd–Gd₂O₃ nanoparticles were synthesized with a 3 mM dissolution of Gd(NO₃)₃ · 6H₂O (Sigma Aldrich MW 451.36 99.999%) in 15 ml of deionized water and a dissolution of 0.045 mM of Tannic acid (C₇₆H₅₂O₄₆) (Sigma Aldrich MW 1701.20 Zn ≤0.005% Heavy metals ≤0.003%). Then, a 0.1 M dissolution of NaOH (J.T. Baker MW 40.00 98.4%) in 5 ml of deionized water was prepared to regulate the pH in the synthesis. At constant stirring, 15 ml of Gd(NO₃)₃ · 6H₂O were added with 15 ml of Tannic acid. Then NaOH was gradually added to the dissolution, pH was increased until it reached the desired value. A sweep of different pH values was performed following the next order: pH 5, 8, 9, 11. The dissolution was sonicated for 5 minutes with the intention of activating all the clustering sites. To control the growth of the nanoparticles,

the dissolution was frozen into liquid nitrogen and then it was lyophilized until it dried.

Powders were suspended in Ethanol and diluted to obtain a transparent dissolution to be observed by Transmission Electron Microscopy (TEM), releasing a drop of the nanoparticles dissolution over a copper grid covered with a carbon layer and shielded until dry. The TEM analysis was made on a JEOL JEM-2010F FasTem a 200 keV with analytical equipment of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) for elemental composition at local sections. A fast-Fourier transformation (FFT) was performed over the TEM images, using the Gatan 3.7.0 software;³⁴ over a square area where single nanoparticle can be fixed. Then, using our software, a mathematical approximation was calculated,³⁵ with the purpose of reducing the possible candidates for crystalline structure identification, and it was compared with crystallographic tables.^{36,37}

PXRD spectra were taken in a D8 Advance Bruker AXS diffractometer using CuK α radiation, acquiring data in a 2θ angle geometry from 4° to 130° with a 0.019° step and the spectrum were checked against crystallographic data base.

Raman spectra were taken in a Thermo Scientific DXR Raman spectrometer with a 633 nm laser excitation, where the nanoparticles were loaded over a glass slide; 5 different points were taken per sample, then an average was performed.

FTIR spectroscopy was made in a spectrometer *Thermo Scientific Nicolet iS50* and a *Praying Mantis*TM DRIFT cell of Harrick Scientific Products, INC. The spectra were collected from 128 scans with a resolution of 4 cm⁻¹.

UV-Vis absorption spectra were taken in an Evolution 201 UV-Visible Spectrophotometer. The nanoparticles were dissolved into deionized water and then 3 ml were loaded into PerkinElmer quartz rectangular cuvettes 10 mm, then the absorbance measurements were taken from 900 nm to 190 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Samples were analyzed with the different methods to get information that allow distinguish specific characteristics for the variables considered and different synthesis conditions. It can be observed in the next series of evidences and results, that the use of microscopy, diffraction and spectroscopy methods, derives into the understanding of the produced structures and their corresponding parameters of formations are associated to their possible electronic properties.

Figure 1 shows different nanoparticles synthesized by an alkaline reduction assisted by Tannic acid, a representative EDX, and size distribution. For each case, at least 150 nanoparticles were measured. A normalized class histogram was built. Figure 1(a) shows a common nanoparticle synthesized at pH 5, and the corresponding FFT is

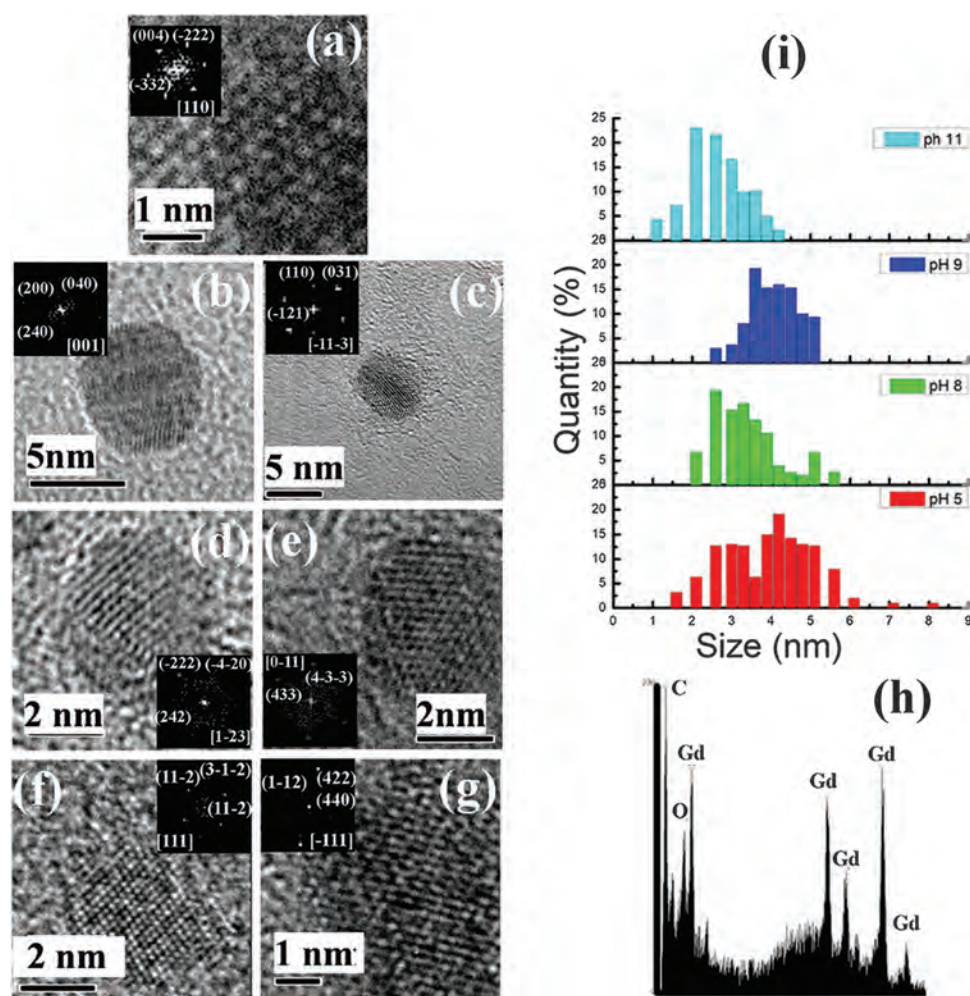


Figure 1. Gd–Gd₂O₃ nanoparticles synthesized at different pH with FFT revealing Gd and O presence. (a) pH 5 Gd₂O₃, (b) pH 8 β -Gd, (c) pH 8 Gd₂O₃, (d) pH 9 β -Gd, (e) pH 9 Gd₂O₃, (f) pH 11 β -Gd, (g) pH 11 Gd₂O₃, (h) EDX, (i) size distribution for Gd–Gd₂O₃ nanoparticles synthesized at different pH.

shown as an insert. With the help of some symmetry-based algorithms, the data was used to calculate the crystalline-like structure. The results showed the presence of Gd₂O₃ with structure BCC $Ia\bar{3}$ (206) on a preferential [110] axis. Figures 1(b) and (c) show two different nanoparticles types, both made at pH 8, the first corresponds to Gd₂O₃ $Ia\bar{3}$; however, the second structure corresponds to β -Gd BCC $Im\bar{3}m$ (229). The same case was found at pH 9 (Figs. 1(d and e)) and pH 11 (Figs. 1(f and g)). The EDS Spectra (Fig. 1(h)) clearly demonstrates the presence of Gd and O in the evaluated structures. Thus, it can be identified a preferential structure of Gd₂O₃ $Ia\bar{3}$ for most of the produced nanoparticles. Figure 1(i) reveals an interesting correlation between the size-distribution to the increment of pH. Some peaks were found at pH 5, 8 and 9 corresponding to the most representative sizes on each case. However, samples for pH 11 vary significantly, presenting a normal like distribution. It shows most of the diameter of the nanoparticles around 3 nm.

This indicates it is possible to control of nanoparticles size by the pH used conditions, as it has been reported for similar methods.^{4,7} In fact, the energy regulations must be based on the active sites of the Tannic acid that we used as reducing agent, which interact against Gd species inducing the preferential production of metallic Gd(0); this can be associated to the results of Figure 1, that shows than when pH is increased, β Gd-like structures are found. Size distribution also can be associated to the reduction process and the corresponding free electrons on the solution, that can allow or can inhibit the extra addition of ions to a nucleation structure. In this case, electron microscopy triggered some uncertainty, owing to screening provoked by the oxygen or organic molecules that can belong to Tannic acid and oxidized nanoparticles. This behavior is deeper analyzed with help of X-ray diffraction, Raman and UV-Vis spectroscopies to determine the possible influence of the nanoparticles synthesis method variables on the control of size and structure.

Figure 2 shows X-ray diffraction patterns from samples produced with pH 5, 8, 9, and 11. Gd₂O₃ phases can be identified for all the samples, the observed reflections allow to determine that these correspond to an *Ia* $\bar{3}$ BCC crystal-like structure. Besides, the metallic form of β -Gd with a BCC symmetry and a space group *Im*3*m* is also recognized, except pH 5, where we could not find evidences of the metallic nanoparticle formation, which matches to the HRTEM images analysis for the different samples. The depiction of this information presented a mix phase of both nanoparticles: metallic and oxide as it was expected. We can also infer that pH synthesis conditions are associated to promote the reduction and the aggregation of atoms into one or the other structure, and consequently to select the kind of ionization state of gadolinium. Reviewing carefully Figure 2(a), we could identify residuals of the precursors as NaOH and Gd(NO₃)₃, while, when the pH is increased from 5 to 11, the presence of NaOH was also risen and evidences of Gd(NO₃)₃ are reduced. Besides, metallic Gd phase must be associated to reduction, which is more efficient for pH 8, 9, and 11, allowing Gd³⁺ ions to be reduced into Gd(0) with the help of Tannic acid. As the NaOH was added into the mixture of Gd(NO₃)₃ and tannin dissolution, a deprotonation can be performed. Then, the ions were reduced into Gd(0) and clusters began to aggregated to increase its size and the cubic like arrays. This triggered a competition between active sites of Gd(0) and oxygen; as the clusters coalesced into nanoparticles,

the surface energy increased,^{38–40} and the oxygen was promoted to bound to the cluster surface.

During the synthesis, we can follow a reduction process linked to the pH conditions; from the original pH near to 4 (when the ionic dissolution was added to the tannic acid solution) that does not provide electrons to the reduction agent. The reaction is activated due to the presence of NaOH rising the pH from 4 to 5; however, maximum electron release must be when pH reaches the disassociation acid constant (pK_a) in tannic acid for is 10.2,⁴¹ so at pH 11 we can expect the maximum reduction conditions. Thus, it was necessary to add NaOH as a catalyzer to improve the reaction. Therefore, an excitation of electronic states might be promoted through the liberation of free electrons from our tannin into the media, and with the addition of highly-localized energy from ultrasonication (cavitation).^{42–45} The lowest energetical deprotonation started at pH 5. Consequently, the environmental oxygen did not have opposition for reactive sites. Hence, it had opportunity to easily couple with Gd(0) to build Gd₂O₃ nanoparticles, owing to its high-energy stability.⁴⁰ In contrast, when the pH was risen from pH 4 to 8, 9 or 11 a possible hybrid structure was generated. In this case, the Gd³⁺ ions were reduced into Gd(0) and rapidly overpopulated the system. Subsequently, Gd(0) atoms have a stronger tendency to bind with other Gd(0) into metallic-like clusters, owing to metallic affinity.³⁸ These might serve as seeds of nanoparticles. Then, the clusters or the nanoparticles were oxidized with

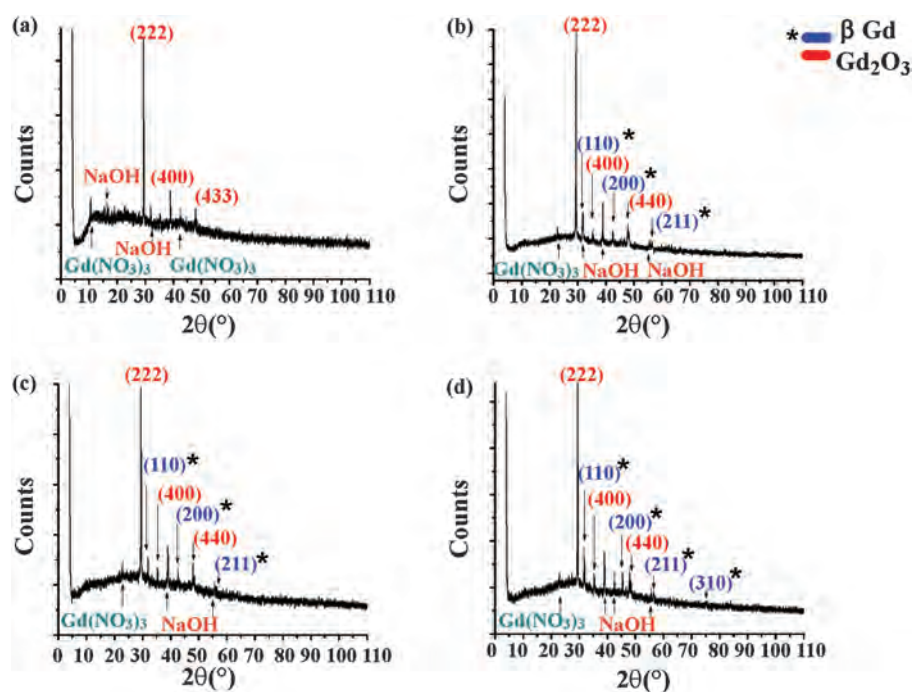


Figure 2. Gd–Gd₂O₃ nanoparticles XRD synthesized at (a) pH 5, (b) pH 8, (c) pH 9, (d) pH 11. From pH 5 to pH 11 it is clearly appreciable the diminish of non-reduced Gd(NO₃)₃, and the growth at the presence of NaOH. This indicates the different stages of deprotonation and the velocity of the reaction owing to tannic acid decomposition. Gd₂O₃ *Ia* $\bar{3}$ and β -Gd *Im*3*m* are present in all samples but pH 5, owing to the slowest reaction activation and the low quantity of reducing electrons from Tannic acid deprotonation.

the room atmosphere; consequently, both crystals might be present into the same sample, oxidized metallic nanoparticles or oxidized clusters bound onto nanoparticles.

Using these tools, we performed a process that induces a preferential phase growth of Gd₂O₃ *Ia3* at pH 5. Likewise, we found that as the pH increased, a primary growth of β -Gd *Im3m* was promoted. Indeed, the interaction with oxygen was clearly appreciable in Figure 2. The Gd₂O₃ nanoparticles were bigger than the metallic ones. As previously exposed, the lattice parameter for C-Gd₂O₃ is 10.813 Å and for β -Gd, 4.05 Å, which also correlates with the sharpness of oxide peaks. However, it was impossible to determine the particle size using the Scherrer equation due to the oxygen and carbon screening.⁴⁶ Both structures were found by TEM and X-ray diffraction study; however, additional data were necessary to further clarify our results. Raman and FTIR analysis were useful for recognizing crystalline-like phases and to identify some molecules bounding on the surface of the nanoparticles.

A detailed analysis of Raman spectroscopy is presented in Figure 3 and Table I for the different samples ((a) pH 5, (b) pH 8, (c) pH 9, (d) pH 11); an amplification from the interest zone (200–1000 cm⁻¹) was depicted on each case. At first sight, our samples resembled Gd(III) chelates. When the alkalinity started to rise, the decomposition provoked by the deprotonation changes tannin molecular structure, while electrons are released into the

environment reducing Gd³⁺ ions and producing small clusters; at the same time, carbonaceous structures bound over surface of nanoparticles. Those structures appeared from 724 cm⁻¹ onwards. Some interesting vibrational modes also appeared in that region such as the case of 724 ± 5, 746, 852, 978 ± 2 cm⁻¹, which were representative stretching modes between Gd–O–C and 1041 ± 3 cm⁻¹, where a bending mode was localized due to the presence of NO₂ (this only appeared at pH 5), which aligned with the X-ray results.

As the pH increased, NO₂ mode disappeared; this was due to some spliced (NO₃)⁻¹ ions that were trapped into the carbonaceous structure. At 1064 ± 3 cm⁻¹ another bending mode related to (NO₃)⁻¹ was revealed. In this case, an asymmetric stretching mode was related with the presence of Gd(NO₃)₃ leftovers, it also decreases as the pH increased. Additionally, when we reduced Gd³⁺ ions with the deprotonation of Tannic acid,^{32,33} some organic molecules were bound to the nanoparticles as a by-product of our synthesis process. However, in biomedicine, these types of organic molecules were commonly reported as chelates;^{10,11,17} thus, their biocompatibility might increase. If this kind of biomolecules were native to our samples, they may be useful. Hence, instead of burning or removing them,^{23,24} we tested our nanoparticles with these structures over their surface. These chelate-like molecules are shown in Table I. Moreover, an unexpected G band of carbon

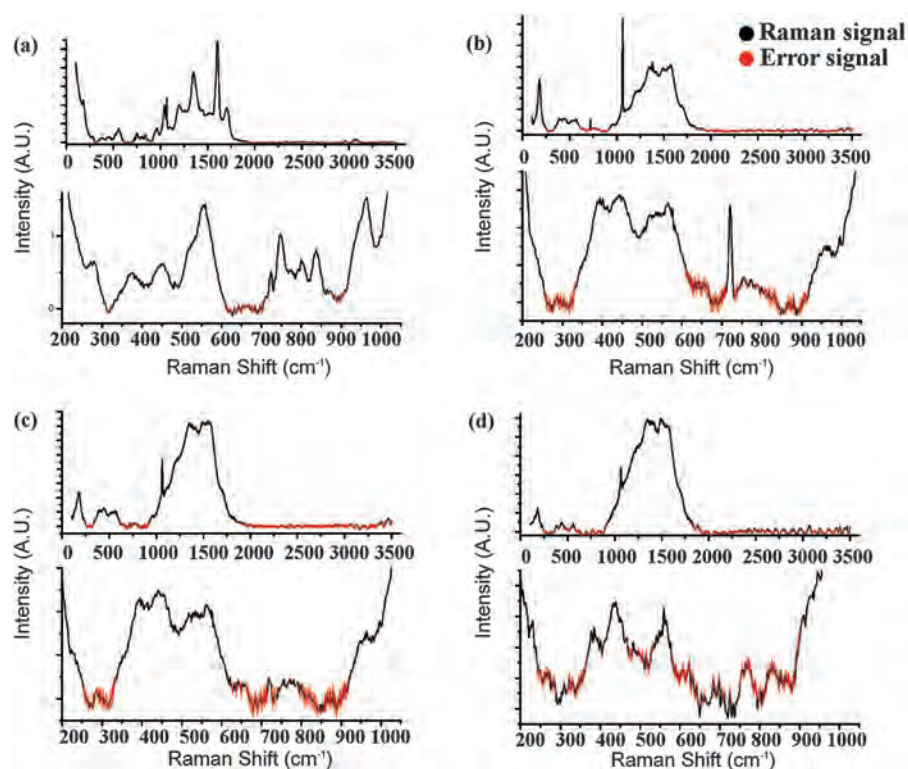


Figure 3. Raman spectrum of Gd-Gd₂O₃ nanoparticles. The black line is the average signal from 5 different spots while the red one is the error signal. On each case, at top the full spectra is presented and below an enlarged zone from 200 to 1000 cm⁻¹, where the structural vibrations of Gd and Gd₂O₃ can be found. Samples (a) pH 5, (b) pH 8, (c) pH 9, and (d) pH 11 respectively.

Table I. Raman spectroscopy vibration analysis.

Raman shift				Vibration type	Reference
cm ⁻¹					
pH 5	pH 8	pH 9	pH 11		
180 s	180 vs	178 s	181 s	Gd-O (F_g)	[58, 59]
-	-	223 w	223 w	Gd-O (A_g)	[60]
-	-	234 w	230 w	Gd-O (A_g)	[61]
-	-	239 w	231 w	Gd-O (A_g)	[61, 62]
378 w	-	-	376 w	Gd-O (A_g)	[58, 63]
372 w	386 w	389 m	385 w	Gd-O (F_g)	[23, 62]
-	391 br w	-	394 m	Gd(0) (F_g)	[64]
-	403 w	-	401 m br	Gd-O (A_g)	[60, 62]
-	413 w	415 m br	415 m	Gd-O ($A_g + F_g$)	[22, 58-60]
-	426 w	-	438 m	Gd-O (E_g)	[59, 64]
446 w	448 br w	442 m	442 m	Gd-O ($A_g + F_g$)	[23, 59-61]
-	453 w	-	454 m br	Gd-O (F_{2g})	[65]
-	469 w	467 w	468 m	Gd-O (F_{2g})	[23, 55, 65]
483 w	482 w	483 w	482 w	Gd-O (A_g)	[23, 60, 62]
-	506 w	-	497 w	Gd(0) (F_g)	[64]
513 m	518 w	515 m br	518 m	Gd-O (A_g)	[65]
532 m	-	-	532 m	Gd-O (A_g)	[65]
548 br	-	545 m br	-	Gd(0) (A_g)	[64]
557 br	558 w	556 br m	561 m	Gd-O (F_g)	[63, 65]
-	562 br w	-	-	Gd-O (F_g)	[58, 61]
-	578 w	577 m	576 w	Gd-O (F_{2g})	[59]
-	585 w	583 w	580 w	Gd(0) (F_g)	[60, 62, 64, 65]
-	-	-	602 w	Gd-O ($A_g + E_g$)	[60]
-	-	718 w	718 w	Gd-O (F_{2g})	[65]
724 m	721 m	-	-	ν (Gd-O) (carboxylic)	[17]
746 m	-	-	-	ν (Gd-O) (carboxylic)	[17]
750 s	-	755 w	756 w	ν (C-C) + ρ (CH ₂) + γ (OH)	[17]
764 w	-	-	-	Gd-O (F_{2g})	[65]
776 w	-	-	-	Gd-O (F_{2g})	[65]
800 m	-	-	-	δ (ONO)	[17]
837 vs	-	-	-	δ (O-C=O) + δ (C-O) + ρ (CH ₂) + ν s(NO ₂)	[17]
852 w br	-	-	-	ν (Gd-O) (carboxylic)	[17]
943 m	944 w	944 m br	946 m	ν (C-C) + ρ (CH ₂) + γ (OH)	[17]
960 br	956 w	955 m	-	ν (C-C) + ρ (CH ₂) + γ (OH)	[17]
-	965 w	964 m	963 m	ν (C-C) + ρ (CH ₂) + γ (OH)	[17]
-	980 w	978 w	977 w	ν (Gd-O) (carboxylic)	[17]
999 m	996 w	996 m	996 m	ν (C-C) + ρ (CH ₂) + γ (OH) + ν (CCCC) + δ (CCH)	[17]
1041 vs	-	-	-	δ (NO ₂)	[17]
1063 vs	1063 vs	1064 vs	1065 s	ν as(NO ₃)	[17]
1193 br m	1190 br m	1204 br s	1204 br s	Charge transfer	
-	-	-	1237 br s	ν (C-O) + ν (C-C) + δ (CH ₂)	[17]
1350 br s	1346 br s	1352 br vs	1345 br vs	ν s(C-C) + δ (OH) + δ (COO ⁻)	[17]
-	1381 vs	-	-	δ (CCH) + γ (CH ₂) + ν (C-O)	[17]
-	1490 br s	-	1495 br vs	ν s(C-C) + δ (OH) + δ (COO ⁻)	[17]
-	1577 br s	1546 br vs	-	I _g carbon	[47]
1606 vs	1695 br m	-	-	ν (H ₂ O)	[17]
1704 br m	1709 m	1703 m	1694 br m	ν (C=O)	[17]
3071 vw	-	-	-	ν (OH)	[17]

Notes: To identify the vibrations reported in our results, different references were employed.^{17, 22, 23, 58-65} A table with the most relevant peaks is presented in this article. On each case, the structural and chemical bonding cases were analyzed. Next to each frequency, a corresponding intensity factor was depicted as follows: vs: Very strong, s: Strong, m: Medium, w: Weak, vw: Very weak, br: Broad. Vibration types were also identified as follows: Raman active modes A_g , E_g , F_g , F_{2g} , and $A_g + E_g$, ν : Stretching, δ : Bending, ρ : Rocking, γ : Wagging, s: Symmetric, as: Asymmetric. Gd-O is a vibration from C-Gd₂O₃ phase, and Gd(0) was a vibration from metallic Gd.

was localized at 1560 ± 20 cm⁻¹.⁴⁷ This band indicates a carbonaceous structure on the surface of the nanoparticles; nevertheless, more experiments are needed to understand this result. Furthermore, a charge transfer was also detected at 1197 ± 7 cm⁻¹ that did not belong to any frequency given but to possible luminescence of the material.

This was also clearly appreciable in Figure 3, where a small error was generated owing to fluorescence. That emission competes with Raman efficiency; nevertheless, it was a surprising result. This was because at 633 nm the laser should not have enough energy to promote electrons onto more energetical orbitals. However, for further studies

more optical experiments will be performed to fully understand that emission. At frequencies below 724 cm⁻¹ we can find most of the structural vibrational modes from β-Gd and C-Gd₂O₃. In this case, β-Gd was represented by an O_h point group and C-Gd₂O₃ a T_h point group. Because of that, some vibrations overlap. Every observed sample showed a strong vibration at 180 ± 2 cm⁻¹, which corresponds to a F_g mode associated to the Gd-O interactions in the crystalline-like structure. However, for samples produced with higher pH conditions, different modes were revealed or vanished, as it can be expected because the tannic acid decomposition into other structures. Since the charge and the corresponding interaction sites, on the molecular surface, might be related to the energy reduction of the structures and the presence of free ions. Figure 3(a) shows pH 5 had a dissimilar behavior, this might be due to the different formation rate of nanoparticles in agreement to the X-ray diffraction analysis. From the selected are, different vibrational signals corresponding to C-Gd₂O₃ phase can be recognized, and it can be linked to the formation of Gd₂O₃ oxide. Vibrations at 800 cm⁻¹ and 837 cm⁻¹ were revealed faintly at pH 8, 9 and 11 related to a better disassociation of NO₃ ions and decomposition of Tannic acid. For pH 8 and 9, several vibrational modes show increment, specially between 320 to 600 cm⁻¹. In this region, a wide interaction of bands was presented as a single structure, but some vibrations did not belong to Gd₂O₃ but to Gd(0). An interesting shift occurred at 722 ± 4 cm⁻¹ where a sharp peak appeared. This vibration corresponded to an intense stretching mode ν(Gd-O), which indicated a strong bonding with the carbonaceous remains. This mode was similarly present in pH 5, with a minor amplitude. The signal increased from pH 5 to 8 and it decreased from pH 8 to 11. At pH 11 we identified many peaks that corresponded to Gd₂O₃ and Gd(0). In this case, it was easier to identify the metallic component. This was because the extra vibrations were complementary to O_h group, such as 394, 497 and 580 cm⁻¹. Although the quantity of vibrations was increased, its intensity and sharpness decreased in comparison to pH 5. This was probably a consequence of the decrease in size and a more compact structure, due to the change on the lattice parameter.

As complement for Raman spectroscopy, samples were analyzed by FTIR (Fig. 4) comparing our results against previously reported patterns to understand vibrational modes found.⁴⁸⁻⁵¹ We identified the next main signals, a stretching mode (O-Gd-O) at 759 ± 2 cm⁻¹, and a resonant mode of Gd₂O₃ at 835 ± 2 cm⁻¹, while two frequencies at 1067 ± 2 and 1267 ± 2 cm⁻¹ are associated to absorption properties from Gd³⁺ ions. It was also revealed a strong bound with the carbonaceous layer due to its response at 1464 ± 5, 1523 ± 5 and 1788 ± 5 cm⁻¹, these results match with the Raman spectroscopy results; the chelate like structure was fully present in this case. With help of these data, we can determine that nanoparticles

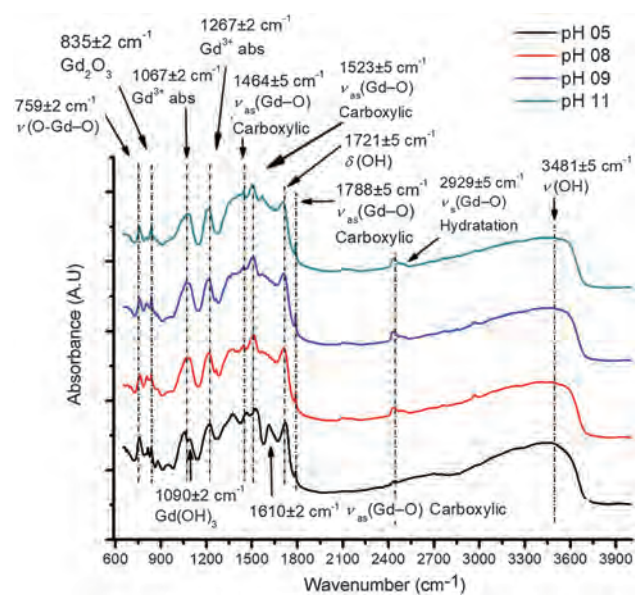


Figure 4. FTIR spectrum from Gd-Gd₂O₃ nanoparticles. Here a comparison between each vibrational mode. Most of the samples has the same vibrational modes but pH 5, where two additional modes were found at 1090 and 1610 cm⁻¹. This may be explained as the formation of nanoparticles through to the formation of Gd(OH)₃.

are strong bounded to carbon, not just due to their synthesis process, but also because a chemical affinity on the nanoparticles surface. The nanoparticle-tannin complex had a high rate of water adsorption, which was determined by the presence of a mode at 1721 ± 5 and 3481 ± 5 cm⁻¹ that corresponds to hydroxide modes (related to bending and stretching). Even more, a stretching mode at 2929 ± 5 cm⁻¹ indicated the hydration over Gd-O structure; this may lead to form Gd(OH)₃ around the nanoparticles.

At pH 5 it presented two modes that were not shown in the other samples. 1090 ± 2 cm⁻¹ corresponding to the formation of Gd(OH)₃, which indicated that this sample was more reactive and susceptible to changes in the presence of water, so it was necessary to keep it dry or it had the risk of degradation. Another vibration mode was determined at 1610 ± 2 cm⁻¹, which is a conventional stretching mode for carbon phases. This signal decreased for the samples prepared at a higher pH, indicating a carbon superficial bonding modification, but for samples produced with pH 8 and 9 this vibration was almost engulfed by the noise induced by the disassociation of the tannins; however, at pH 11 it appeared again over the noise, showing a higher interaction on the nanoparticle surface.

Raman and FTIR spectroscopies demonstrated the influence of pH on the structure and composition of the nanoparticles and samples in general as it was expected.

As previously discussed in TEM and X-ray diffraction sections analyses, a promotion of electronic states was induced by pH alteration and cavitation. Those methods altered the electronic properties on a localized level owing to a rise of energy, which induced a reduction reaction on

metallic Gd³⁺ ions. In the case of pH 5, due to the quantity of free electrons the formation of C–Gd₂O₃ was mostly promoted. While, for the rest of samples different reactions can happen due to a mayor release of free electrons. This was likewise aided by the cavitation process,^{42,43} in which another localized energy burst was released due the interaction of Bjerknes forces during the rupture of bubbles.⁴⁴ This localized highly energetic events with a temperature from 1600 K to 9000 K, with a pressure close to 300 bar, a duration of approximately 1 ns and a cooling rate higher than 10¹² K/s.⁴⁵ This process might promote the segregation rate into nanoparticles without modifying the whole sample. We can then report the formation of both phases Gd and Gd₂O₃ nanoparticles.

Looking for a better understanding of the electronic behavior of these systems, UV-Vis absorption spectra was used, Figure 5(a) shows a highly strong absorption from 250 to 190 nm. At 250 nm, may correspond to the transition between the valence band to conduction band, and the other longitudes matched with ⁶I_{9/2} absorption levels from Gd³⁺.⁵² Figure 5(b) shows the absorption without the most intense longitudes. Some interesting peaks were found, and they will be explained in detail later. With the purpose of determining the existence of E_g (Allowed Energy band gap) we calculated the absorption coefficient of incident photon energy using the next relationship:^{53,54}

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m$$

Where α is the absorbance coefficient, $h\nu$ the energy of the incidental photon, E_g the band gap energy, B a constant relative to the probability of material to produce an electronic transition in different conditions, and m is a constant dependent of the electronic structure of the material analyzed; there were four cases, each one was dependent of the type of electronic band transition: directly allowed, indirectly allowed, directly prohibited and indirectly prohibited ($m = 1/2, 2, 3/2, 3$ respectively). Gd₂O₃ has been modeled as an indirect allowed band material;^{40,55,56} hence, due to the predominant presence of oxide, m was used as $m = 2$. Usually to obtain the E_g , a $(\alpha h\nu)$ versus $h\nu$ curve was plotted; then an approximation was performed, the approximate value of E_g would be found when $(\alpha h\nu)^{1/m} = 0$, and a parallel line to the slopes was marked, then each intersection with the $h\nu$ axis correspond to a value of E_g . Because the size of our nanoparticles is known, the phononic interaction must be determined.

Indeed, indirect transitions require a change in both energy and momentum, known as a two-steps process, a phononic interaction was also necessary to provoke a change between energy states. Therefore, we plotted $\sqrt{\alpha}$ versus $h\nu$,⁵⁷ instead of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, so a linear dependence between $\sqrt{\alpha}$ and $h\nu$ was depicted, which could help us to determine the gap and the phononic energy (E_g and E_p) matching with the obtained by using $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$.

In this case two different lines were plotted, the first one was parallel to the slope, and the second was parallel to the abrupt change of the inclination angle, with these lines, the values that correspond to $\sqrt{\alpha} = 0$ were found. Besides, the values corresponded to $E_g + E_p$; while for the second to $E_g - E_p$. Figures 5(c)–(f) illustrate this behavior, on each case a sudden change was detected. In the literature,⁵⁵ the value of E_g was found around 5.38 eV; however, in our samples the E_g was spotted between 5.04 to 5.1 eV, and the E_p had a value in the range of 0.06–0.07 eV.

Both results could be explained through DFT simulations,⁴⁰ those studies demonstrate as the size was confined, the energy for the first excitation (E_g) drastically decreases as a function of the number of C–Gd₂O₃ crystalline like cells. Furthermore, the X-ray diffraction results revealed that these nanoparticles had a metallic component, which also contributed to modify the electronic structure of the system. Nevertheless, those changes in the inclination of the slope indicate the presence of Gd–Gd₂O₃ nanoparticles on each sample; moreover, the ⁶I_{9/2} absorption levels were shown; since, as an oxide, C–Gd₂O₃ still showed evidences of Gd³⁺ ions. Figure 5(g) shows some interesting interactions, from 3.8 to 5 eV we found some absorptions corresponding to the Gd³⁺ excitations, as previously discussed. Some components from ⁶P_{7/2}, ⁶P_{5/2}, and ⁶P_{3/2} are present, especially intense for samples prepared at pH 5 that displayed a dissimilar behavior from them all, this can be associated to the poor formation of Gd metallic phase.

One of the most relevant details was the peak localized between 4.5 to 4.9 eV, because this absorption did not appear in other cases. A possible explanation was the convolution from ⁶I_{9/2}, first degeneration absorption levels, while for the other samples, this peak was replaced with a steady slope with some small peaks corresponding to the most intense absorptions. This was associated to the formation of Gd metallic phase, as an effect on absorption due to the pH conditions. At pH 8, a strong decomposition of tannic acid was presented; as the pH was risen, the absorption decreased, which also correlated with the reduction of size of the nanoparticles. Nevertheless, the other absorptions I to XI were no expected. I to VII were most probable to be interactions between the nanoparticles and the tannic acid leftovers; these residues were strongly bounded with the nanoparticles, as previously observed in the Raman and FTIR results. However, absorptions VIII to XI could not be explain similarly due to the energy prohibited absorptions corresponding to Gd³⁺ ions. In the literature,^{3,28} small structures with Gd³⁺ ions presented up–down conversion effects, in those case the nanostructures had two or more lanthanides. In this case, we have a chelate-like structure bound to Gd–Gd₂O₃ nanoparticles; hence, it was probable to have that kind of non-linear effects, however other studies are needed to determine the true nature of those absorptions.

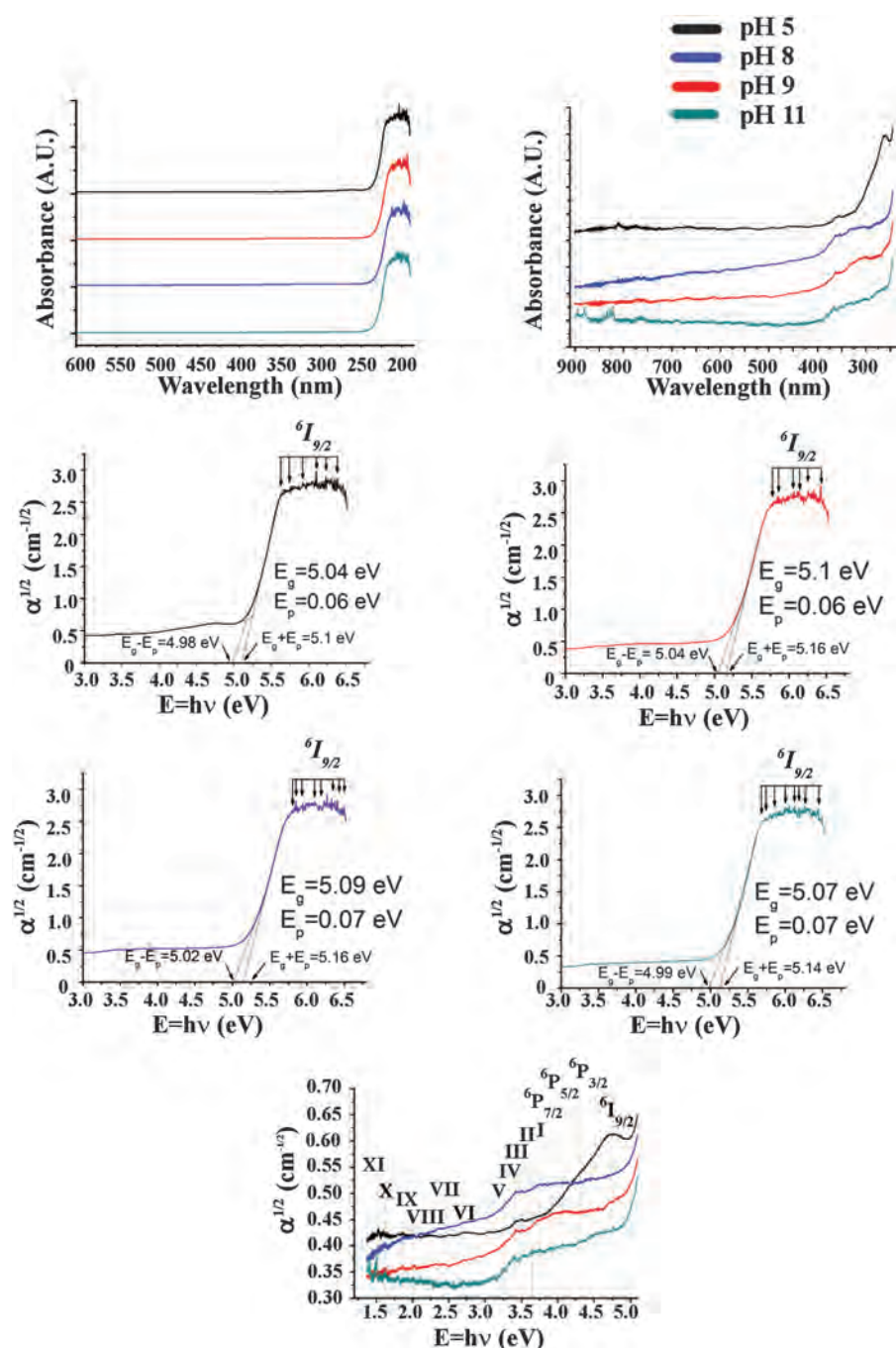


Figure 5. (a) Absorbance spectrum of Gd-Gd₂O₃ nanoparticles from 600 to 190 nm; (b) enlarged absorbance spectrum of Gd-Gd₂O₃ nanoparticles from 900 to 250 nm; E_g and E_p calculation using $\alpha^{1/2}$ versus $h\nu$ from 3 to 6.8 eV for (c) pH 5, (d) pH 8, (e) pH 9, (f) pH 11; (g) $\alpha^{1/2}$ versus $h\nu$ enlarged zone from 1.2 to 5.2 eV where other interesting absorbance peaks were found.

4. CONCLUSION

In conclusion, we successfully synthesized Gd₂O₃ and Gd-Gd₂O₃ nanoparticles at room temperature through an alkaline reduction synthesis assisted by Tannic acid. In comparison with other methods, we did not need to calcinate, nor submit the whole sample to a high increase of pressure; instead, we used a chemical reduction to induce a phase formation and a cavitation process to promote the

growth of nanoparticles. The dependency of the size and structure was directly related to the pH, this was due to the pKa of the tannin. If the tannic acid did not liberate enough electrons into the system, the reaction did not occur; hence, it was necessary to increase the pH to start the reaction. As more electrons were introduced into the reaction, different phases were promoted. TEM images demonstrated that the size of our nanoparticles was below 7 nm, and the

particle size can approximate a normal-like distribution if the pH is increased. X-ray diffraction results revealed the presence of Gd₂O₃ and Gd–Gd₂O₃ phases, and a strong relation to the pH conditions during the synthesis. Raman and FTIR spectroscopies depicted a chelate-nanoparticles relationship as a side effect from our synthesis process made at room temperature and confirmed some typical vibrations from the Gd–Gd₂O₃ nanoparticles dependent on their structure. UV-Vis absorption allowed to recognize the electronic structure of these nanoparticles, which behave as a semiconductor and also show conditions associated to an entwined metal-oxide phase.

Some questions were unveiled though this work such as a probable reaction mechanism of Gd₂O₃ and Gd–Gd₂O₃ formation, the strong bond between chelate-like structure and nanoparticles, and the optical promotion to prohibited energy levels. Though, more effort is needed to understand properly this kind of nanoparticles.

Acknowledgments: The authors would like to express heartfelt thanks to Diego A. Quiterio-Vargas from IF-UNAM for technical support, Roberto Hernandez from IF-UNAM for TEM micrographies and EDX analysis, Antonio Morales and Alejandro Herrera from IF-UNAM for PXRD patterns and analysis, Dr. Antonio Gómez Cortés and Pedro Huidobro Galan from IF-UNAM for the FTIR spectra determinations, and Maria Cristina Flores from IF-UNAM for the UV-Vis absorption spectra and analysis. We would also thank to Cristian Sosa-Mosquera and Anna L. Aranda-Poucel for the style and grammar correction. We also appreciate Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) and Dirección General de Asuntos del Personal Académico of Universidad Nacional Autónoma de México (under project DGAPA IN108915) for providing financial support.

References and Notes

1. Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 7456 (2004).
2. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, R167 (2003).
3. F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, and X. Liu, *Nat. Mater.* 10, 968 (2011).
4. J. A. Ascencio, A. Medina-Flores, L. Bejar, L. Tavera, H. Matamoros, and H. B. Liu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4, 1044 (2006).
5. H. Dong, S.-R. Du, X.-Y. Zheng, G.-M. Lyu, L.-D. Sun, L.-D. Li, P.-Z. Zhang, C. Zhang, and C.-H. Yan, *Chem. Rev.* 115, 10725 (2015).
6. J. A. Ascencio, G. Canizal, A. Medina-Flores, L. Bejar, L. Tavera, H. Matamoros, and H. B. Liu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 1044 (2006).
7. J. A. Ascencio, A. C. Rincon, and G. Canizal, *J. Phys. Chem. B* 109, 8806 (2005).
8. S. Massari and M. Ruberti, *Res. Policy* 38, 36 (2013).
9. P. Huhtinen, M. Kivela, O. Kuronen, V. Hagren, H. Takalo, H. Tenhu, T. Lövgren, and H. Härmä, *Anal. Chem.* 77, 2643 (2005).
10. Z. Dong, F. Xiao-Yuan, T. D. Henning, W. Li, L. Wei-Yue, P. Hong, W. Xing, and Z. Li-Guang, *Eur. J. Radiol.* 70, 180 (2009).
11. S. Laurent, F. Botteman, L. Vander Elst, and R. N. Muller, *Magn. Reson. Mat. Phys. Biol. Med.* 16, 235 (2004).
12. C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou, and L. Pardi, *Inorg. Chem.* 29, 1750 (1990).
13. J.-P. Costes, F. Dahan, and F. Nicodème, *Inorg. Chem.* 40, 5285 (2001).
14. G. J. Simandl, *Journal* 49, 889 (2014).
15. K. J. Murphy, J. A. Brunberg, and R. H. Cohan, *Am. J. Roentgenol.* 167, 847 (1996).
16. H. S. Thomsen, S. K. Morcos, and P. Dawson, *Clin. Radiol.* 61, 905 (2006).
17. M. Riri, M. Hor, F. Serdaoui, and M. Hlaibi, *Arab. J. Chem.* 2, S1478 (2016).
18. F. Sardanelli, C. Losacco, A. Iozzelli, P. Renzetti, E. Rosso, R. C. Parodi, M. Bonetti, and A. Murialdo, *Eur. Radiol.* 12, 2077 (2002).
19. J. Y. Park, M. J. Baek, E. S. Choi, S. Woo, J. H. Kim, T. J. Kim, J. C. Jung, K. S. Chae, Y. Chang, and G. H. Lee, *ACS Nano* 11, 3663 (2009).
20. X. Tian, X. Guan, N. Luo, F. Yang, D. Chen, Y. Peng, J. Zhu, F. He, L. Li, and X. Chen, *J. Nanopart. Res.* 16, 2594 (2014).
21. X. Tian, F. Yang, C. Yang, Y. Peng, D. Chen, J. Zhu, F. He, L. Li, and X. Chen, *Int. J. Nanomedicine* 9, 4043 (2014).
22. R. Bazzi, M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, and P. Perriat, *J. Lumin.* 102–103, 445 (2003).
23. N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, S. C. Sharma, D. V. Sunitha, C. Shivakumara, and R. P. S. Chakradhar, *Spectrochim. Acta A* 96, 532 (2012).
24. B. Rudraswamy and N. Dhananjaya, *Proceedings of the 11th WSEAS International Conference on Electronics, Hardware, Wireless and Optical Communications, and Proceedings of the 11th WSEAS International Conference*, Cambridge (2012).
25. H. Chen, C. He, C. Gao, Y. Ma, J. Zhang, X. Wang, S. Gao, D. Li, S. Kan, and G. Zou, *J. Phys.: Condens.* 19, 425229 (2007).
26. J. A. Ascencio, Y. Mejia, H. B. Liu, C. Angeles, and G. Canizal, *Langmuir* 19, 5882 (2003).
27. J. A. Ascencio, A. C. Rodríguez-Monroy, H. B. Liu, and G. Canizal, *Chem. Lett.* 8, 1056 (2004).
28. W. Qin, C. Cao, L. Wang, J. Zhang, D. Zhang, K. Zheng, Y. Wang, G. Wei, G. Wang, P. Zhu, and R. Kim, *Opt. Lett.* 19, 2167 (2008).
29. W. Luo, R. Li, Y. Liu, and X. Chen, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 3, 1693 (2010).
30. G. De, B. Asina, and W. Ma, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4, 3981 (2016).
31. F. He, L. Wang, N. Niu, S. Gai, Y. Wang, and P. Yang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5, 3503 (2014).
32. F. M. Ascencio-Aguirre and R. Herrera-Becerra, *Appl. Phys. A* 119, 909 (2015).
33. M. Santana-Vázquez, O. Estevez, F. Ascencio-Aguirre, R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, C. Zorrilla, and R. Herrera-Becerra, *Appl. Phys. A* 122, 868 (2016).
34. G. S. Team, Digital Micrograph (TM) 3.7.0 for GMS 1.2, Gatan Inc., Pleasanton (1999).
35. R. Galicia, R. Herrera, J. Rius, C. Zorrilla, and A. Gómez, *Rev. Mex. Fis.* 59, 102 (2013).
36. I. C. f. D. Data, Powder Diffraction File, #12-0797.
37. I. C. f. D. Data, Powder Diffraction File, 65-7936.
38. H. Y. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, and B. Wu, *J. Chem. Phys.* 135, 114512 (2011).
39. P. Kurz, G. Bihlmayer, and S. Blügel, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 6353 (2002).
40. X. Xia, W. Hu, and Y. Shao, *J. Phys. Chem. C* 119, 8349 (2015).
41. ChemAxon, <http://www.chemaxon.com>, [Online], available: <http://www.chemaxon.com>. May (2017).
42. J. Wu and W. L. Nyborg, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 60, 1103 (2008).
43. M. Ashokkumar, *Ultrason. Sonochem.* 18, 864 (2011).

44. R. Mettin, I. Akhatov, U. Parlitz, C. D. Ohl, and W. Lauterborn, *Phys. Rev. E* 3, 2924 (1997).
45. K. S. Suslick, N. C. Eddingsaas, D. J. Flannigan, S. D. Hopkins, and H. Xu, *Ultrason. Sonochem.* 18, 842 (2011).
46. A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, *WJNSE* 3, 154 (2012).
47. K. Mustonen, T. Susi, A. Kaskela, P. Laiho, Y. Tian, A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen, *Beilstein J. Nanotechnol.* 3, 692 (2012).
48. Z. Shi, K. G. Neoh, E. T. Kang, B. Shuter, and S.-C. Wang, *Contrast Media Mol. Imaging* 5, 105 (2010).
49. M. Nagao, H. Hamano, K. Hirata, R. Kumashiro, and Y. Kuroda, *Langmuir* 22, 9201 (2003).
50. S. Y. Marzouk, R. Seoudi, D. A. Said, and M. S. Mabrouk, *Opt. Mater.* 35, 2077 (2013).
51. H. Guo, X. Yang, T. Xiao, W. Zhang, L. Lou, and J. Mugnie, *Appl. Surf. Sci.* 230, 215 (2004).
52. J.-C. G. Bünzli and S. V. Eliseeva, *Lanthanide Luminescence: Photo-physical, Analytical and Biological Aspects*, Berlin, Springer-Verlag (2010), pp. 1–45.
53. J. Tauc and A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* 8–10, 569 (1972).
54. N. Ghobadi, *Int. Nano Lett.* 3, 2 (2013).
55. N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, S. C. Sharma, B. Rudraswamy, C. Shivakumara, and B. M. Nagabhushana, *J. Alloys Compd.* 587, 755 (2014).
56. X. Liu, F. Zhou, M. Gu, S. Huang, B. Liu, and C. Ni, *Opt. Mater.* 2, 126 (2008).
57. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Courier Corporation, New York (2012), pp. 37–80.
58. B. J. Sarkar, A. K. Deb, and P. K. Chakrabarti, *RSC Adv.* 6, 6395 (2016).
59. M. V. Abrashev, N. D. Todorov, and J. Geshev, *J. Appl. Phys.* 116, 103508 (2014).
60. J. Zarembowitch, J. Gouteron, and A. M. Lejus, *J. Raman Spectrosc.* 4, 263 (1980).
61. C. Le Luyer, A. Garcia-Murillo, E. Bernstein, and J. Mugnier, *J. Raman Spectrosc.* 34, 234 (2003).
62. J. Gouteron, D. Michel, A. M. Lejus, and J. Zarembowitch, *J. Solid State Chem.* 3, 288 (1981).
63. L. A. Tucker, F. J. Carney, and P. McMillan, *Appl. Spectrosc.* 6, 857 (1984).
64. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Second edition, Elsevier, Amsterdam (2003).
65. V. A. Chernyshev, V. P. Petrov, and A. E. Nikiforov, *Phys. Sol. State* 5, 996 (2015).

Received: 11 April 2018. Accepted: 26 September 2018.